

⑤

Int. Cl. 2:

C 11 D 1-8

C 11 D 1-722

⑯ BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



DT 24 48 532 A1

①

Offenlegungsschrift 24 48 532

②

Aktenzeichen:

P 24 48 532.3

②

Anmeldetag:

11. 10. 74

④

Offenlegungstag:

24. 4. 75

③

Unionspriorität:

③② ③③ ③①

15. 10. 73 USA 406413

⑤

Bezeichnung:

Zusammensetzungen zur Ölentfernung

⑦

Anmelder:

The Procter & Gamble Co., Cincinnati, Ohio (V.St.A.)

⑦

Vertreter:

Beil, W., Dipl.-Chem. Dr.jur.; Hoeppener, A.;
Wolff, H.J., Dipl.-Chem. Dr.jur.; Beil, H.Chr., Dr.jur.; Rechtsanwälte,
6230 Frankfurt

⑦

Erfinder:

Collins, Jerome Howard, Cincinnati, Ohio (V.St.A.)

DT 24 48 532 A1

● 4.75 509 817/1215 27/100

ORIGINAL INSPECTED

RECHTSANWÄLTE
DR. JUR. DIETMAR WALTER BEIL
ALFRED
DR. J. WOLFF
DR. JUR. WOLFF

2448532

10. Okt. 1975

623 FRANKFURT AM MAIN-HOCHST
ADELONSTRASSE 58

Unsere Nr. 19 519

The Procter & Gamble Company
Cincinnati, Ohio, V.St.A.

Zusammensetzungen zur Ölentfernung

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf Zusammensetzungen und Verfahren zum Löslichmachen von öligen Substanzen. Insbesondere bezieht sich die Erfindung auf die Verwendung spezieller Mischungen langkettiger Alkylenoxid-oberflächenaktiver Mittel und kurzkettiger Alkylenoxid-cooberflächenaktiver Mittel, wobei diese Mischungen ein Hydrophil/Lipophil-Verhältnis (HLB) im Bereich von etwa 10 bis etwa 12,5 aufweisen, zur Entfernung von öligen Substanzen von Geweben und anderen Oberflächen.

Die derzeitigen Waschmittelprodukte und Methoden zeigen einen oder mehrere Mängel auf, wenn sie zur Entfernung von Ölflecken, insbesondere Kohlenwasserstoffflecken, aus Geweben angewendet werden. Fettiger Triglyceridschmutz, insbesondere solcher, der aus natürlichen Körperausscheidungen stammt, stellt einen anderen Typ öliger Verunreinigung dar, der aus modernen Geweben mittels einfacher, in wässe-

509817/1215

rigem Milieu vorgenommener Waschverfahren schwierig zu entfernen ist. Solche Mängel sind insbesondere^{die} offensichtlich, wenn Polyester oder Polyester-Mischgewebe mit verschiedenen öligen Materialien verschmutzt sind, in wässrigen Waschbädern gewaschen werden. Die Probleme bei der Entfernung von öligem Schmutz sind so akut, daß nach Smith et al., Textile Chemicals, Col., 5, Nr. 7, Seite 138 (1973) mit Detergensansätzen allein die Lösung des Problems, eine zufriedenstellende Freisetzung eines breiten Spektrums von Ölen aus den heutigen dauerhaften Druckgeweben als sehr unwahrscheinlich anzusehen ist, es sei denn, die Gewebe sind einer besonderen Endbehandlung mit hydrophilen Materialien unterworfen worden.

Bisher ist eine wirksame Ölentfernung aus modernen Geweben größtenteils mittels relativ unbequemer und teurer Methoden bewirkt worden, wobei Trockenreinigungsverfahren unter Anwendung nicht-wässriger Medien benutzt wurden. Es ist daher erwünscht, Zusammensetzungen und Verfahren zu schaffen, die die wirtschaftliche und wirksame Entfernung öligen Schmutzes und öliger Flecken aus Geweben erlauben und die in üblichen Haushaltswascheinrichtungen angewendet werden können.

Gemäß der vorliegenden Erfindung werden Kombinationen langkettiger und kurzkettiger alkoxylierter nichtionischer Materialien angewendet, um die Entfernung öliger Materialien aus Geweben in einem in wässrigem Medium durchgeführten Waschprozeß zu bewirken. Die Verwendung von alkoxylierten nichtionischen Detergensmaterialien bei Reinigungsoperationen ist beispielsweise bereits in den US-PS'n 2,133,480 und 2,164,431 beschrieben worden. Aus den genannten Patentschriften geht hervor, daß die Kondensationsprodukte aliphatischer einwertiger Alkohole, die 8 bis etwa 18 Kohlenstoffatome mit 1 bis 3 Molen Äthylenoxid enthalten, in Kombination mit verschiedenen anionischen oberflächenaktiven Mitteln bei Waschoperationen und zur Emulgierung von Ölen nützlich sind.

509817/1215

In der US-PS 3,679,608 ist die Verwendung von Äthoxylaten willkürlicher sekundärer Alkohole in wenig schäumenden Waschmittelzusammensetzungen beschrieben.

In der US-PS 3,008,905 ist angegeben, daß Produkte, die durch Addition von 1 bis etwa 4 Molen eines Alkylenoxids an Alkohole, die höchstens 12 Kohlenstoffatome enthalten, erhalten worden sind, für die Verwendung in Waschmittelzusammensetzungen geeignet sind.

In der US-PS 3,342,739 wird allgemein die Verwendung von Kondensaten beschrieben, die etwa 3 bis etwa 10 Mole Äthylenoxid je Mol höheren aliphatischen C_{10} - C_{20} -Kohlenwasserstoffalkohol in Waschmittelzusammensetzungen in Kombination mit verschiedenen Polyäthylenoxyäthern von Alkylphenolen und Alkylolamiden enthalten.

Fleckentfernungsmischungen, die gemischte Äthoxylate in Kombination mit sulfatierten Äthoxylatdetergentien enthalten, zur Entfernung öligen Schmutzes und öligter Flecken aus Kragen und Manschetten von Hemden und Kleidungsstücken sind in der US-PS 3,619,119 beschrieben.

Aus der BE-PS 806.712 ist die Verwendung von Kondensationsprodukten aus Fettalkoholen mit 10 bis 15 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Molen Äthylenoxid, wobei die Kondensate ein HLB von etwa 10 bis etwa 13,5 haben, zusammen mit verschiedenen anionischen Detergentien in Waschmittelzusammensetzungen bekannt.

Ogleich die Verwendung verschiedener alkoxylierter nichtionischer Gemische in Waschmittelzusammensetzungen bekannt ist, ist bisher auf dem Gebiet der Waschmittelherstellung nicht bekannt gewesen, daß die Kombinationen kurz-kettiger und langkettiger Alkylenoxiddensate, wie sie im Rahmen der vorliegenden Erfindung beschrieben werden, eine überlegene Entfernung öligen Schmutzes ergeben. Beispielsweise werden in der GB-PS 1,241,754 allgemein nicht-

509817/1215

ionische Gemische beschrieben, welche Zusammensetzungen aufweisen, die außerhalb der Grenzen solcher Zusammensetzungen liegen, von denen nun gefunden wurde, daß sie zur Entfernung von Öl und Fett von Geweben und anderen Oberflächen besonders vorteilhaft sind. In der US-PS 3,682,849 wird zwar vorgeschlagen, daß die Detergenseigenschaften bestimmter Mischungen alkoxylierter nichtionischer Detergentien verbessert werden, wenn kurzkettige, weniger stark alkoxylierte Materialien vom beschriebenen Typ angewendet werden. Aus dem Artikel von Matson, "Syndets with Alcohol Derivatives", Soap and Chemical Specialities, 1963, Seiten 52 und 54 geht jedoch klar hervor, daß die Hochleistungsreinigungswirkung von Alkoholpolyalkoxylaten in den äthoxylierten Alkoholen mit C_{12} und mehr Kohlenstoffatomen liegt, und daß von den C_8 - C_{11} -Alkoxylaten, die im Rahmen der vorliegenden Zusammensetzungen angewendet werden, zu erwarten war, daß sie eine sehr niedrige Detergensleistung zeigen.

Im Hinblick auf die widersprüchliche Information, die sich aus den Angaben zum Stande der Technik ergibt, kann bestenfalls gesagt werden, daß die verschiedenen nichtionischen oberflächenaktiven Mittel und deren Mischungen allgemein zur Verwendung in Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzungen vorgeschlagen worden sind. Nach dem Stande der Technik sind jedoch die Vorteile, die durch den richtigen Ansatz nichtionischer Gemische sowohl kurzkettiger als auch langkettiger alkoxylierter nichtionischer oberflächenaktiver Mittel vom hier beschriebenen Typ erhalten werden können, nicht erkannt worden.

Es wurde nun gefunden, daß richtig angesetzte Mischungen langkettiger und kurzkettiger alkoxylierter nichtionischer oberflächenaktiver Mittel in wässrigen Lösungen zum Löslichmachen öligen Schmutzes und zur Entfernung desselben von Oberflächen aller Art besonders nützlich sind. Insbesondere sind die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen durch ihre Geschwindigkeit, mit der sie Öle aus Geweben, insbesondere Polyester- und Polyestermischgeweben, entfernen, charakterisiert;

509817/1215

- 4 -

BAD ORIGINAL

S

daher sind sie für die Reinigung von Geweben in der relativ kurzen Zeit, die im Waschabschnitt eines Haushaltswaschverfahrens zur Verfügung steht, brauchbar. Außerdem können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zur Reinigung von Materialien, wie Geweben, allein verwendet werden, oder man kann sie verschiedenen im Handel erhältlichen Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzungen hinzugeben, um deren Fähigkeit, Öl zu entfernen, zu verstärken.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind für die Reinigung und Entfettung zahlreicher, von Textilien verschiedener Oberflächen nützlich und beispielsweise bei der Metallbearbeitung und als Reinigungsmittel für harte Oberflächen zur Verwendung auf Böden und Wänden von Wert.

Ziel der vorliegenden Erfindung ist es, Zusammensetzungen und Verfahren zum Löslichmachen von Ölen und zur Entfernung von öligem Schmutz von Oberflächen zu schaffen.

Ein zweites Ziel der Erfindung liegt darin, Zusammensetzungen und Verfahren zur Entfernung von Ölen und öligem Schmutz aus Geweben in einem Haushaltswaschverfahren zur Verfügung zu stellen.

Ferner zielt die Erfindung auf die Schaffung von Zusatzmischungen ab, die mit handelsüblichen Waschdetergentien verwendet werden können, um deren Wirksamkeit bei der Entfernung von Öl zu erhöhen.

Gemäß der vorliegenden Erfindung werden Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzungen geschaffen, die insbesondere zum Löslichmachen von Ölen und öligem Schmutz geeignet sind und die eine von quaternärem Ammonium-oberflächenaktiven Mittel freie Mischung

- i) einer langkettigen, wasserlöslichen nichtionischen oberflächenaktiven Komponente aus der alkoxylierte primäre C₈-C₁₅-Alkohole, alkoxylierte sekundäre

509817/1215

C₁₀-C₁₅-Alkohole und alkoxylierte Alkylphenole, worin die Alkylgruppe 7 bis 9 Kohlenstoffatome enthält, sowie deren Mischungen umfassenden Gruppe, wobei die oberflächenaktive Komponente durch ein Hydrophil/Lipophil-Verhältnis von etwa 11,7 bis 17 (vorzugsweise 12 bis 15) gekennzeichnet ist; und

- ii) /kurzkettigen,
einer/wasserlöslichen nichtionischen oberflächenaktiven Komponente aus der alkoxylierte primäre C₈-C₁₁-Alkohole, alkoxylierte sekundäre C₁₀-C₁₅-Alkohole und alkoxylierte Alkylphenole, worin die Alkylgruppe 7 bis 8 Kohlenstoffatome enthält, und Mischungen davon umfassenden Gruppe, wobei diese oberflächenaktive Komponente durch ein Hydrophil/Lipophil-Verhältnis von 7 bis 10,5 (vorzugsweise 9 bis 10,5; und insbesondere 10 bis 10,5) gekennzeichnet ist,

enthalten. Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind so formuliert, daß das Gewichtsverhältnis des oberflächenaktiven Mittels und des oberflächenaktiven Mittels in den Zusammensetzungen ein Gesamt-Hydrophil/Lipophil-Verhältnis der Mischungen im Bereich von etwa 10 bis 12,5 (vorzugsweise 10 bis 12; und insbesondere 10,5 bis 12,0) ergibt. So ange-setzte Mischungen ergeben auf einer Kohlenwasserstoff/Wasser-Grenzfläche eine Grenzflächenspannung von im wesentlichen Null (z.B. <0,03 dyn/cm beim Gleichgewicht).

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können allein zur Entfernung von Ölen und öligem Schmutz von Oberflächen verwendet werden, indem diese Oberflächen mit einer wässrigen Lösung in Berührung gebracht werden, die etwa 0,02 Gew.-% bis etwa 0,50 Gew.-% der Zusammensetzungen enthält. Außerdem können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sowohl gerüststoffhaltigen als auch gerüststofffreien Waschmittelzusammensetzungen vom im Handel erhältlichen Typ in den nachstehend angegebenen Verhältnissen und Anteilen zugesetzt werden, um die Ölentferneigenschaften dieser im Handel erhältlichen Waschmittelzusammensetzungen zu verstärken.

7

In der Zeichnungsfigur ist eine graphische Darstellung der Solubilisierung von Dodecan in Wasser durch ein typisches Gemisch eines reinen langkettigen oberflächenaktiven Mittels und eines reinen kurzkettigen cooberflächenaktiven Mittels des hier angewendeten Typs dargestellt. Die Figur veranschaulicht die synergistischen Lösungswirkungen, die durch richtige Auswahl der Verhältnisse von oberflächenaktivem Mittel zu cooberflächenaktivem Mittel erreicht werden, und ähnliche Wirkungen werden bei den anderen hier beschriebenen Mischungen festgestellt. Die auffallendsten ersichtliche Verbesserungen der Gewebereinigung bezüglich öligen Schmutzes sowohl bei fettem als auch bei Kohlenwasserstoffschmutz gehen mit der Auflösung des Dodecans parallel und sind (für die speziellen in der Figur dargestellten Mischungen) innerhalb des Bereiches der Punkte A und B optimal.

Die öllöslichmachenden und Detergensadditiv-Zusammensetzungen gemäß der Erfindung enthalten zwei wesentliche Bestandteile, nämlich ein langkettiges alkoxyliertes nichtionisches oberflächenaktives Mittel und ein kurzkettiges alkoxyliertes nichtionisches cooberflächenaktives Mittel. Obgleich die vorliegende Erfindung nicht durch eine Theorie beschränkt werden soll, scheint es, daß das erfindungsgemäß verwendete cooberflächenaktive Mittel so ausgewählt werden muß, um einen raschen Transport aus der wässrigen Flüssigkeit in das von der zu behandelnden Oberfläche zu entfernende Öl sicherzustellen. Sobald sie in der Ölphase vorliegen, wirken das cooberflächenaktive Mittel und das oberflächenaktive Mittel (welches im wesentlichen in der wässrigen Phase verbleibt) zusammen, um eine Grenzflächenspannung an der Wasser-Öl-Grenzfläche von Null zu bilden. Es entsteht eine positive freie Grenzflächenenergie und diese Kraft bewirkt, daß das Öl dispergiert und in der wässrigen Flüssigkeit gelöst wird, wobei das Öl von der Oberfläche entfernt wird.

Obgleich viele oberflächenaktive Mittel voraussichtlich von einer Wasserphase in eine Ölphase bei langem Stehen wandern, sind sie kinetisch langsam und in der relativ kurzen

509817/1215

BAD ORIGINAL

Zeit (etwa 10 bis 15 Minuten), die im Waschabschnitt eines Haushaltswaschvorganges oder bei der Reinigung harter Oberflächen verfügbar ist, nicht brauchbar. Außerdem werden oberflächenaktive Mittel, die relativ rasch wandern, für sich nicht die Herabsetzung der Wasser-Öl-Grenzflächenspannung bewirken, die erforderlich ist als treibende Kraft für die Bildung der thermodynamisch stabilen Micellarlösung (mit dem echt löslichgemachten Öl). Nur dann, wenn die richtige Kombination von oberflächenaktivem Mittel und cooberflächenaktivem Mittel ausgewählt wird, erfolgt rasches und wirksames Löslichmachen des Öls.

Aus dem Vorstehenden kann ersehen werden, daß sowohl thermodynamische als auch kinetische Faktoren in Betracht gezogen werden müssen, wenn ölaulösende Zusammensetzungen für die Verwendung in wässrigen Medien angesetzt werden. Es wurde entdeckt, daß durch Auswahl alkoxylierter nicht-ionischer oberflächenaktiver Mittel des hier beschriebenen Typs, welche das richtige Hydrophil/Lipophil-Verhältnis aufweisen, und Kombinationen derselben mit alkoxylierten nichtionischen cooberflächenaktiven Mitteln des hier beschriebenen Typs mit dem richtigen Hydrophil/Lipophil-Verhältnis zwecks Schaffung von Mischungen, die das richtige Gesamt-Hydrophil/Lipophil-Verhältnis aufweisen, sowohl die kinetischen als auch die thermodynamischen Erfordernisse eines während der Wäsche öllösenden Wasch- und Reinigungsmittels erfüllt werden.

Mischungskomponenten.

Die einzelnen oberflächenaktiven Mittel, die in den erfindungsgemäßen Mischungen angewendet werden, sind bekannt und werden allgemein konstitutionsmäßig als mit einer Alkylenoxidskette kondensierte Kohlenwasserstoffkette angesehen. Der Kohlenwasserstoffabschnitt solcher Materialien führt zu deren lipophilen Kennmerkmalen, während der Alkylenoxidabschnitt deren hydrophile Kennmerkmale bestimmt. Die Gesamt-Hydrophil/Lipophil-Kennmerkmale eines gegebenen Kohlenwasser-

stoffalkylenoxid-Kondensats werden durch das Verhältnis dieser beiden Faktoren, d.h. das Hydrophil/Lipophil-Verhältnis (HLB), zum Ausdruck gebracht. Das HLB von alkoxylierten nichtionischen oberflächenaktiven Mitteln kann experimentell in bekannter Weise ermittelt oder in der nachstehend näher beschriebenen Weise errechnet werden. Umgekehrt spezifizieren der Alkoxygehalt und das HLB eines Kohlenwasserstoffalkoxylats solche Verbindungen vollständig, da der Kohlenwasserstoffgehalt des Moleküls durch Umkehrrechnung näherungsweise ermittelt werden kann.

Alkoxylierte nichtionische oberflächenaktive Mittel des hier beschriebenen Typs können nach an sich bekannten Methoden hergestellt werden. Allgemein ausgedrückt wird ein Kohlenwasserstoffmaterial, das wenigstens eine OH-Gruppe aufweist, mit einem oder mehreren Molen eines Alkylenoxids, z.B. Äthylenoxid oder Propylenoxid, kondensiert. Gemischte Alkoxylate können durch Kondensation der Kohlenwasserstoffverbindung mit Mischungen von Alkylenoxiden, z.B. Mischungen von Äthylenoxid und Propylenoxid, gebildet werden. Die gemeinsame Terminologie, die zur Bezeichnung der Strukturen solcher Materialien angewendet wird, gibt üblicherweise sowohl die Art der Kohlenwasserstoffgruppe als auch den Grad und Typ der Alkylenoxidsubstitution an. Beispielsweise ist $n\text{-C}_{10}\text{EO}(9)$, ein im Rahmen der Erfindung bevorzugtes langkettiges oberflächenaktives Mittel, n -Decanol, das mit 9 Molen Äthylenoxid je Mol Alkohol kondensiert wird. In analoger Weise ist $n\text{-C}_{10}\text{EO}(3)$, ein im Rahmen der Erfindung bevorzugtes kurzkettiges oberflächenaktives Mittel, n -Decanol, das mit 3 Molen Äthylenoxid je Mol Alkohol kondensiert wird. Ein Beispiel eines gemischten Alkoxyrats ist $\text{C}_{10}\text{EO}(3)\text{-PO}(2)$, worin "PO" den Propylenoxidrest bedeutet.

Die nichtionischen Alkoxylate, die im Rahmen der Erfindung als oberflächenaktive Mittel und oberflächenaktive Mittel verwendet werden, können aus jedweden hydroxylierten Kohlenwasserstoffmaterialien hergestellt werden, wie verzweigt-kettigen und geradkettigen Alkoholen und Alkylphenolen;

10

primären, sekundären und tertiären Alkoholen; olefinischen Alkoholen u.dgl., die die erforderliche Anzahl von Kohlenstoffatomen, wie sie hier angegeben ist, aufweisen. Glykole und Polyole können ebenfalls verwendet werden, doch sind einwertige alkoholische und einwertige alkylphenolische Alkoxyate bevorzugt, wobei die genannten Alkoholalkoxyate besonders bevorzugt sind. Wieder geben die Namen solcher Verbindungen oft die Art sowohl der Kohlenwasserstoffgruppe als auch die Art sowie den Molekularanteil der Alkylenoxidgruppe an. Beispielsweise ist Tergitol 15-S-9 der Handelsname eines im Rahmen der Erfindung bevorzugten langkettigen oberflächenaktiven Mittels, welches das Kondensat von 9 Molen Äthylenoxid mit 1 Mol eines sekundären einwertigen Alkohols mit einer durchschnittlichen Länge von 13 Kohlenstoffatomen. Tergitol 13-S-5, das ein im Rahmen der Erfindung bevorzugtes kurzkettiges oberflächenaktives Mittel ist, ist das Kondensat von 5 Molen Äthylenoxid mit 1 Mol eines im Durchschnitt 12 Kohlenstoffatome aufweisenden sekundären einwertigen Alkohols.

Die im Rahmen der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen und im Rahmen der erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten langkettigen oberflächenaktiven Mittel sind durch eine hydrophile Kette mit wenigstens 5 Alkylenoxidgruppen und einem HLB im Bereich von 11,7 bis etwa 17 charakterisiert. Die kurzkettigen oberflächenaktiven Mittel, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden, sind durch eine hydrophile Kette von 5 oder weniger (vorzugsweise 2 bis 4) Alkylenoxidgruppen und ein HLB im Bereich von 7 bis etwa 10,5 gekennzeichnet. Wie oben angegeben, kann der Kohlenstoffgehalt des lipophilen Kohlenwasserstoffabschnittes der alkoxylierten nichtionischen oberflächenaktiven Mittel näherungsweise durch Umkehrrechnung ermittelt werden, wenn das HLB und der Alkoxylierungsgrad wie angegeben sind.

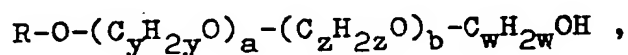
./.

5098170/1215

M

A. Oberflächenaktive Komponente.

Der Ausdruck "langkettiges" alkoxyliertes nichtionisches oberflächenaktives Mittel umfaßt im Rahmen der Erfindung die Kohlenwasserstoffalkylenoxid-Kondensate der allgemeinen Formel



worin

R aus der Gruppe primärer, sekundärer und verzweigtkettiger (primärer und sekundärer) Alkylkohlenwasserstoffreste; primärer, sekundärer und verzweigtkettiger (primärer und sekundärer) Alkenylkohlenwasserstoffreste; und primärer, sekundärer und verzweigtkettiger Alkyl- und Alkenyl-substituierter phenolischer Kohlenwasserstoffreste ausgewählt ist und die ein HLB im oben angegebenen Bereich haben.

In der allgemeinen Formel für die hier genannten oberflächenaktiven Mittel sind

y und z jeweils ganze Zahlen von 2 bis 3, vorzugsweise 2,

und

w ist eine ganze Zahl von 2 bis 3, vorzugsweise 2.

In der allgemeinen Formel für die oberflächenaktiven Mittel wird der Kohlenstoffgehalt der Gruppe R in Abhängigkeit davon etwas variieren, ob R eine primäre oder sekundäre Alkohol- oder eine Alkyl- oder Alkenyl-phenolische Gruppe bedeutet. Falls R ein primärer Alkohol ist, liegt dessen Kohlenstoffgehalt im Bereich von C_8-C_{15} , vorzugsweise $C_{10}-C_{13}$. Falls R ein sekundärer Alkohol ist, liegt dessen Kohlenstoffgehalt im Bereich von $C_{10}-C_{15}$, vorzugsweise $C_{10}-C_{13}$. Falls R eine Alkylphenolgruppe ist, liegt der Kohlenstoffgehalt des Alkylabschnittes im Bereich von 7 bis 9, vorzugsweise 8, Kohlenstoffatomen. Kettenverzweigung und Stellen der Ungesättigtheit haben auf den angegebenen Kohlenstoffgehalt der Gruppe R keinen wesentlichen Effekt.

12

In der allgemeinen Formel für die oberflächenaktiven Mittel sind a und b ganze Zahlen von 0 bis etwa 11, wobei die Summe von a + b im Bereich von 4 bis etwa 11 liegt. Die Formel der oberflächenaktiven Mittel umfaßt Äthylenoxid (EO) sowie gemischte EO-PO-Alkoxylate, die alle im Rahmen der Erfindung brauchbar sind. Die Nur-PO-oberflächenaktiven Mittel haben nicht die geforderten HLB's und sind für die Verwendung im Rahmen der Erfindung nicht vorgesehen. Die EO-Alkoxylate werden aus Kostengründen und Gründen der Verfügbarkeit bevorzugt.

Durch Definition des Kohlenwasserstoffgehaltes der Gruppe R und des HLB ist der Alkoxylierungsgrad (d.h. die Summe von a + b) notwendigerweise definiert. Wieder wird dieser, in Abhängigkeit von der Art des Restes R, etwas variieren. Für die bevorzugten Nur-EO-oberflächenaktiven Mittel, worin R ein primärer Alkoholrest ist, beträgt die Summe a + b 4 bis 10 (vorzugsweise 6 bis 9) und der Gesamt-äthoxylatbereich ist 5 bis 11 auf Grund des Vorliegens der Endgruppe im hydrophilen Abschnitt des Moleküls. Falls R ein sekundärer Alkohol ist, beträgt die Summe von a + b 5 bis 11 (vorzugsweise 6 bis 9). Falls R ein Alkylphenol ist, so ist die Summe von a + b 5 bis 11 (vorzugsweise 6 bis 9). Werden gemischte EO-PO-oberflächenaktive Mittel angewendet, so können Werte von a und b errechnet werden, indem die angegebenen Kohlenwasserstoffbereiche von R sowie die Gesamt-HLB-Werte bestimmt werden und die Hydrophilwerte für EO- und PO-Gruppen, wie sie aus Standardtabellen erhältlich sind, verwendet werden.

Spezielle Beispiele langkettiger oberflächenaktiver Mittel, die im Rahmen der Erfindung nützlich sind, sind folgende. Die Beispiele dienen nur der beispielsweisen Veranschaulichung und sind nicht dazu bestimmt, eine Einschränkung bezüglich dieser Materialien vorzunehmen.

./.

(i) Geradkettige, primäre Alkoholalkoxylate.

Die Penta-, Octa-, Nona-, Deca- und Undecaalkoxylate von n-Octanol, n-Decanol, n-Dodecanol, n-Tetradecanol und n-Pentadecanol, die ein HLB im oben genannten Bereich aufweisen, sind im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung nützliche oberflächenaktive Mittel; die entsprechenden Äthylenoxidkondensate sind die am meisten bevorzugten Alkoxy- late. Die $n-C_{9-11}EO_n$ -Kondensate werden bevorzugt. Beispiele alkoxylierter primärer Alkohole, die im Rahmen der Erfindung als oberflächenaktive Komponente der Mischungen nützlich sind, sind: $n-C_{10}EO(6)$; $n-C_{10}EO(9)$; $n-C_{11}EO(9)$; $n-C_{12}EO(9)$; $n-C_{14}EO(10)$; $n-C_{10}EO(10)$; $n-C_9EO(9)$; $n-C_{15}EO(11)$; und $n-C_{10}EO(6)PO(2)$. Die im Rahmen der Erfindung am meisten bevorzugten reinen, geradkettigen, primären Alkoholalkoxy- late sind $n-C_{10}EO(6)$ und $n-C_{10}EO(9)$.

(ii) Geradkettige, sekundäre Alkoholalkoxylate.

Die Hexa-, Hepta-, Octa-, Nona-, Deca- und Undecaalkoxylate von 2-Decanol, 2-Undecanol, 3-Dodecanol, 2-Dodecanol, 4-Tridecanol und 2-Pentadecanol mit einem HLB im oben angegebenen Bereich sind nützliche oberflächenaktive Mittel im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung; die betreffenden Äthylenoxidkondensate sind die am meisten bevorzugten Alkoxy- late. Beispiele alkoxylierter, sekundärer Alkohole, die im Rahmen der Erfindung als oberflächenaktive Komponente der Mischungen nützlich sind, sind: $2-C_{10}EO(9)$; $2-C_{12}EO(9)$; $2-C_{14}EO(10)$; $2-C_{15}EO(11)$; $4-C_{10}EO(9)$; $2-C_{15}EO(12)$ und $2-C_{10}EO(9)PO(3)$. Bevorzugte geradkettige, sekundäre Alkoholalkoxylate sind die Materialien, die unter den Handelsnamen Tergitol 15-S-9 und Tergitol 15-S-7 erhältlich sind und die eine Mischung sekundärer Alkohole mit einer durchschnittlichen Kohlenwasserstoffkettenlänge von 13 Kohlenstoffatomen, kondensiert mit durchschnittlich 9 bzw. 7 Molen Äthylenoxid je Moläquivalent Alkohol, enthalten.

./.

H

(iii) Alkylphenolalkoxylate.

Wie im Fall der sekundären Alkoholalkoxylate sind die Hexa- bis Undeca-Alkoxylate von alkylierten Phenolen, insbesondere einwertigen Alkylphenolen, mit einem HLB im oben genannten Bereich als oberflächenaktive Komponente der vorliegenden Mischungen nützlich. Die entsprechenden Äthylenoxidkondensate sind die am meisten bevorzugten Alkoxylate. Die Hexa- bis Undeca-alkoxylate von p-Hexaphenol, m-Octylphenol, p-Octylphenol, p-Nonylphenol u.dgl. sind im Rahmen der Erfindung nützlich; am meisten bevorzugt sind die Äthoxylate von p-Octylphenol und p-Nonylphenol, weil diese Materialien bequem verfügbar sind. Beispiele alkoxylierter Alkylphenole, die als oberflächenaktive Komponente der erfindungsgemäßen Mischungen nützlich sind, sind: p-Octylphenol EO(9); p-Nonylphenol EO(9); p-Decylphenol EO(9); o-Dodecylphenol EO(10) und p-Octylphenol EO(9)PO(2). Die am meisten bevorzugten Alkylphenolalkoxylate sind p-Octylphenol-(nonoxyäthylen) und p-Nonylphenol-(nonoxyäthylen).

(iv) Olefinische Alkoxylate.

Die Alkenylalkohole, u.zw. sowohl primäre als auch sekundäre, und die Alkenylphenole, die den unmittelbar vorhergehend angegebenen entsprechen, können unter Einstellung eines HLB innerhalb des angegebenen Bereiches alkoxyliert und als oberflächenaktive Komponente der erfindungsgemäßen Mischungen verwendet werden. Typische Alkenylalkoxylate sind 2-n-Dodecenol EO(9); 3-n-Tetradecenol EO(9); p-(2-Nonyl)-phenol EO(9)PO(2) und 2-Tetradecen-4-ol EO(9).

(v) Verzweigt-kettige Alkoxylate.

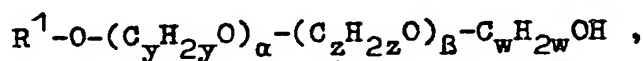
Verzweigt-kettige primäre und sekundäre Alkohole, die unter Anwendung des bekannten "OXO"-Verfahrens verfügbar sind, können alkoxyliert und als oberflächenaktive Komponente der erfindungsgemäßen Mischungen angewendet werden. Beispiele verzweigt-kettiger Alkoxylate sind folgende: 2-Me-

5

thyl-1-dodecanol EO(9); 3-Äthyl-2-tetradecanol EO(9); 2-Methyl-1-tetradecanol EO(9)PO(2) u.dgl.. Die Äthylenoxidkondensate verzweigt-kettiger Alkohole mit HLB's in dem für die oberflächenaktive Komponente der vorliegenden Mischungen angegebenen Bereich werden im Rahmen der Erfindung bevorzugt. Die am meisten bevorzugten verzweigt-kettigen Alkoxy-late sind kommerzielle Mischungen, die unter den Bezeichnungen Dobanol 91-5, 91-6 und 91-8 bekannt sind.

B. Cooberflächenaktive Komponente.

Der Ausdruck "kurzkettiges" alkoxyliertes nichtionisches cooberflächenaktives Mittel, wie er im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendet wird, umfaßt die Kohlenwasserstoffalkylenoxidkondensate der allgemeinen Formel



worin

R^1 aus der primäre, sekundäre und verzweigt-kettige (primäre und sekundäre) Alkylkohlenwasserstoffreste; primäre, sekundäre und verzweigt-kettige (primäre und sekundäre) Alkenylkohlenwasserstoffreste; und primäre, sekundäre und verzweigt-kettige Alkyl- und Alkenyl-substituierte phenolische Kohlenwasserstoffreste umfassenden Gruppe ausgewählt ist, die ein HLB im oben angegebenen Bereich aufweist.

In der allgemeinen Formel für die cooberflächenaktiven Mittel sind y und z jeweils ganze Zahlen von 2 bis 3, vorzugsweise 2, und w ist eine ganze Zahl von 2 bis 3, vorzugsweise 2.

In der allgemeinen Formel für die cooberflächenaktiven Mittel wird der Kohlenstoffgehalt der Gruppe R^1 in Abhängigkeit davon etwas variieren, ob R^1 eine primäre oder sekundäre Alkohol- oder eine Alkyl- oder Alkenyl-phenolische Gruppe bedeutet. Falls R^1 ein primärer Alkohol ist, liegt dessen Kohlenstoffgehalt im Bereich von C_8-C_{11} , vorzugsweise C_9-C_{11} , und ist insbesondere C_{10} . Falls R^1 ein sekundärer Alkohol ist,

50981¹⁵7/1215

BAD ORIGINAL

16

liegt dessen Kohlenstoffgehalt im Bereich von C_{10} - C_{15} , vorzugsweise C_{10} - C_{13} . Falls R^1 eine Alkylphenolgruppe ist, liegt der Kohlenstoffgehalt des Alkylabschnittes im Bereich von 7 bis 8, vorzugsweise 7, Kohlenstoffatomen. Kettenverzweigungen und Stellen der Unsättigung haben keine wesentliche Wirkung auf den angegebenen Kohlenstoffgehalt der Gruppe R^1 .

In der allgemeinen Formel für die cooberflächenaktiven Mittel sind α und β jeweils ganze Zahlen von 0 bis etwa 4, wobei die Summe von $\alpha + \beta$ im Bereich von 1 bis etwa 4 liegt. Die Formel der cooberflächenaktiven Mittel umfaßt Äthylenoxid (EO) sowie gemischte EO-PO-Alkoxylate, die alle im Rahmen der Erfindung brauchbar sind. Die Nur-PO-oberflächenaktiven Mittel haben nicht die erforderlichen HLB's und sind für die Verwendung hier nicht vorgesehen. Die EO-Alkoxylate werden auf Grund ihrer Kosten und ihrer Verfügbarkeit bevorzugt.

Durch Definition des Kohlenwasserstoffgehaltes der Gruppe R^1 und des HLB ist notwendigerweise der Alkoxylieungsgrad (d.h. die Summe von $\alpha + \beta$) definiert. Wieder wird dieser etwas in Abhängigkeit von der Art des Restes R^1 variieren. Für die bevorzugten Nur-EO-oberflächenaktiven Mittel, worin R^1 einen primären Alkoholrest bedeutet, ist die Summe von $\alpha + \beta$ 1 bis 3 (vorzugsweise 2) und der Gesamtäthoxylatbereich ist 2 bis 4 auf Grund des Vorliegens der endständigen Gruppe im hydrophilen Abschnitt des Moleküls. Falls R^1 ein sekundärer Alkohol ist, so ist die Summe von $\alpha + \beta$ 1 bis 4 (vorzugsweise 2 bis 4). Falls R^1 ein Alkylphenol ist, so ist die Summe von $\alpha + \beta$ 2 bis 4 (vorzugsweise 3 bis 4). Falls gemischte EO-PO-cooberflächenaktive Mittel angewendet werden, können die Werte von α und β durch Festsetzung der angegebenen Kohlenwasserstoffbereiche für R^1 , der Gesamt-HLB-Werte und durch Verwendung der Hydrophilwerte für die EO- und PO-Gruppen, wie sie aus Standardtabellen erhältlich sind, errechnet werden.

17

Spezielle Beispiele von Alkoxyaten, die hier als cooberflächenaktive Mittel nützlich sind, sind folgende. Die Beispiele stellen nur eine Veranschaulichung dar und dienen nicht der Beschränkung solcher Materialien.

(i) Geradkettige, primäre Alkoholalkoxylate.

Die Di-, Tri-, Tetra- und Pentaalkoxylate von n-Octanol, n-Nonanol, n-Decanol und n-Undecanol mit einem HLB im angegebenen Bereich sind nützliche cooberflächenaktive Mittel im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung; die entsprechenden Äthylenoxidkondensate sind die am meisten bevorzugten Alkoxyate. Beispiele alkoxylierter primärer Alkohole, die im Rahmen der Erfindung als cooberflächenaktive-Mittel-Komponente der Mischungen nützlich sind, sind: $n-C_8EO(2)$; $n-C_8EO(3)$; $n-C_9EO(3)$; $n-C_{10}EO(3)$; $n-C_{11}EO(3)$; $n-C_{10}EO(4)$; $n-C_{10}EO(3)PO(1)$ und $n-C_{10}EO(2)PO(2)$. Das am meisten bevorzugte geradkettige, primäre Alkoholalkoxylat-cooberflächenaktive Mittel ist $n-C_{10}EO(3)$.

(ii) Geradkettige, sekundäre Alkoholalkoxylate.

Die Di-, Tri-, Tetra- und Penta-alkoxylate von 2-Nonanol, 3-Decanol, 2-Decanol, 3-Tetradecanol und 5-Pentadecanol mit einem HLB innerhalb des hier angegebenen Bereiches sind nützliche cooberflächenaktive Mittel im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung; die entsprechenden Äthylenoxidkondensate sind die am meisten bevorzugten Alkoxyate. Beispiele alkoxylierter, sekundärer Alkohole, die im Rahmen der Erfindung als cooberflächenaktive-Mittel-Komponente der Mischungen nützlich sind, sind: $2-C_{10}EO(3)$; $2-C_{12}EO(5)$; $2-C_9EO(2)$; $2-C_{10}EO(2)PO(2)$ und $2-C_{12}EO(3)PO(1)$. Das am meisten bevorzugte geradkettige, sekundäre Alkoholalkoxylat ist das unter der Handelsbezeichnung Tergitol 13-S-5 erhältliche Material, das ein Gemisch von sekundären Alkoholen mit einer durchschnittlichen Kohlenwasserstoffkettenlänge von 12 Kohlenstoffatomen, die mit im Durchschnitt 5 Molen Äthylenoxid je Moläquivalent Alkohol kondensiert sind, umfaßt.

R

(iii) Alkylphenolische Alkoxylate.

Wie im Fall der Alkoholalkoxylate sind die Di- bis Penta-alkoxylate von alkylierten Phenolen, insbesondere einwertigen Alkylphenolen, mit HLB's innerhalb der hier angegebenen Bereiche, als cooberflächenaktive-Mittel-Komponente der erfindungsgemäßen Mischungen nützlich. Die entsprechenden Äthylenoxidkondensate sind die bevorzugteren Alkoxylate. Die Di- bis Penta-alkoxylate von p-Heptylphenol, m-Octylphenol, p-Octylphenol u.dgl. sind für die Erfindung wertvoll; am meisten bevorzugt sind die Alkoxylate von p-Octylphenol, da dieses Material leicht verfügbar ist. Beispiele von Alkoxylaten von Alkylphenolen, die als die cooberflächenaktive Komponente der erfindungsgemäßen Mischungen von Wert sind, umfassen: p-Octylphenol EO(3); p-Heptylphenol EO(3); p-Octylphenol EO(5); p-Octylphenol EO(4) und p-Octylphenol EO(5)PO(2). Das am meisten bevorzugte Alkylphenolalkoxylat-cooberflächenaktive Mittel ist p-Octylphenol EO(5).

(iv) Olefinische Alkoxylate.

Die Alkenylalkohole, u.zw. sowohl die primären als auch die sekundären, und Alkenylphenole, die den unmittelbar vorstehend angegebenen entsprechen, können unter Einstellung eines HLB innerhalb des angegebenen Bereiches alkoxyliert und als cooberflächenaktive-Mittel-Komponente der erfindungsgemäßen öllösenden Mischungen verwendet werden. Typische Alkenylalkoxylate, die im Rahmen der Erfindung nützlich sind, sind 2-n-Decenol EO(3); 2-Pentadecen-4-ol EO(5) und p-(2-Octenyl)-phenol EO(3).

(v) Verzweigt-kettige Alkoxylate.

Verzweigt-kettige, primäre und sekundäre Alkohole, die durch das bekannte "OXO"-Verfahren verfügbar sind, können unter Einstellung eines HLB alkoxyliert werden, das im hier angegebenen Bereich des cooberflächenaktiven Mittels liegt

und in den vorliegenden Mischungen verwendet werden. Beispiele verzweigt-kettiger alkoxylierter cooberflächenaktiver Mittel sind die folgenden: 2-Methyl-1-dodecanol EO(3); 3-Äthyl-2-decanol EO(3); 2-Methyl-1-decanol EO(3)PO(1) u. dgl.. Die Äthylenoxiddensate von verzweigt-kettigen Alkoholen sind bevorzugt.

Die vorstehend genannten Alkoxylate können im Rahmen der Erfindung als reine Verbindungen oder als Mischungen verwendet werden. Bei der Herstellung im technischen Maßstab sind die Alkoxylate im allgemeinen nicht die einzelnen reinen angeführten Verbindungen, sondern umfassen vielmehr Mischungen, die einen mittleren Alkoxylierungsgrad und eine mittlere Länge der lipophilen Kohlenwasserstoffkette aufweisen, welche den Bereichen entsprechen, die hier für die oberflächenaktiven Mittel und cooberflächenaktiven Mittel angegeben sind. Übrigens kommen in solchen Mischungen gebrochene Mittelwerte für die Alkoxylate vor, d.h. Mischungen, wie $n\text{-C}_{10,5}(\text{EO})_{3,5}$. Solche Mischungen sind für die Verwendung im Rahmen der Erfindung voll geeignet.

Im Handel erhältliche Mischungen der hier in Betracht kommenden cooberflächenaktiven Mittel enthalten oft Anteile des nicht-alkoxylierten Stammalkohols oder Phenols zusammen mit variierenden Mengen der monoalkoxylierten Alkohole oder Phenole. Es wird im Rahmen der Erfindung bevorzugt, die cooberflächenaktiven Mittel von diesen nicht-alkoxylierten und mono-alkoxylierten Materialien durch "Abstreifen" abzutrennen, da letztere Materialien zur Detergensleistung nicht in signifikanter Weise beitragen und zu Geruchsproblemen führen. Das Abstreifen kann durch Standarddestillationsverfahren bewirkt werden, um die bevorzugten abgestreiften cooberflächenaktiven Mischungen zu erhalten, die weniger als etwa 3 Gew.-% der nicht- und mono-alkoxylierten nichtionischen oberflächenaktiven Mittel enthalten.

Die Zusammensetzungen gemäß der Erfindung enthalten Mischungen der oben erwähnten oberflächenaktiven und coober-

flächenaktiven Mittel. Solche Mischungen sind durch ein HLB im Bereich von 9 bis 13 charakterisiert. Die HLB's der oberflächenaktiven Mittel, cooberflächenaktiven Mittel und der hier erwähnten Mischungen können in der Weise berechnet werden, wie dies von Becker, "Emulsions Theory and Practice", Reinhold 1965, Seiten 233 und 248 angegeben worden ist. Beispielsweise kann die Beziehung

$$HLB = E/5$$

verwendet werden, worin E der Gewichtsprozentsatz des Oxyäthylgehalts ist, um das HLB der normalen Fettalkoholäthoxylate zu berechnen, die hier angewendet werden.

Für Mischungen des oberflächenaktiven Mittels (A) und des cooberflächenaktiven Mittels (B) wird das zusammengesetzte HLB wie folgt berechnet:

$$HLB_{(Mischung)} = \text{Gewicht der Fraktion A} \times HLB_A + \text{Gewicht der Fraktion B} \times HLB_B$$

Alternativ kann die Gewichtsfraktion des cooberflächenaktiven Mittels, die mit einem gegebenen oberflächenaktiven Mittel verwendet werden muß, um eine Mischung zu erhalten, welche ein HLB innerhalb des hier angegebenen Bereiches aufweist, wie folgt berechnet werden:

Gewichtsfraktion des cooberflächenaktiven Mittels =

$$\frac{HLB_{\text{-oberflächenaktives Mittel}} - HLB_{\text{-Gemisch}}}{HLB_{\text{-oberflächenaktives Mittel}} - HLB_{\text{-cooberflächenaktives Mittel}}}$$

Auf der vorstehenden Basis ist es möglich, das Gewicht des alkoxylierten cooberflächenaktiven Mittels des hier beschriebenen Typs zu berechnen, das mit dem alkoxylierten oberflächenaktiven Mittel des hier beschriebenen Typs kombiniert werden muß, um eine oberflächenaktive Mischung zu er-

509817/1215

halten, die ein Mischungs-HLB innerhalb des angegebenen Bereiches hat. Im übrigen ergeben solche Mischungen eine Grenzflächenspannung auf einer Kohlenwasserstoff/Wasser-Grenzfläche von im wesentlichen Null. Demgemäß bewirken solche Zusammensetzungen das Löslichmachen von Öl in wässrigen Medien mit raschem kinetischem Ablauf.

Öllöslichmachende Mischungen von oberflächenaktiven Mitteln und cooberflächenaktiven Mitteln können experimentell durch Messung der Fähigkeit von Testmischungen bestimmt werden, eine klare wässrige Lösung oder klare Dispersion von n-Dodecan in Wasser zu liefern. Bei einer typischen Verfahrensweise wird n-Dodecan zu einer 0,3 gew.-%igen wässrigen Lösung des Gemisches aus oberflächenaktivem Mittel/cooberflächenaktivem Mittel bei einem Verhältnis der Mischung : n-Dodecan von etwa 1 : 0,5 bis 1 : 1 unter Rühren zugesetzt. Das Rühren wird 30 Minuten fortgesetzt und die Ergebnisse werden unter Beobachtung festgestellt. Unter diesen Testbedingungen führen die erfindungsgemäßen Mischungen zu einer micellaren Lösung (oder klaren stabilen Dispersion) des n-Dodecans in Wasser (manchmal als "Mikroemulsion" bezeichnet), wohingegen andere Detergenssysteme zu einer woligen Emulsion oder instabilen Dispersion von n-Dodecan in Wasser führen.

Eine alternative Verfahrensweise zur Feststellung von Mischungen des beschriebenen Typs aus oberflächenaktivem Mittel/cooberflächenaktivem Mittel umfaßt die Bewertung der Fähigkeit derselben, schmutziges Motoröl (Automobilöl aus dem Kurbelgehäuse) aus Tuchlappen zu entfernen. Bei einem typischen Test werden 0,01 ml schmutziges Motoröl auf ein Gewebe gebracht, das Baumwolle, Polyester oder Mischgewebe sein kann. Der Lappen wird dann in Wasser von 38 bis 60°C, das 0,02 % bis 0,05 % der hier beschriebenen Mischungen enthält, gewaschen. Die Ölentfernung wird dann durch Besichtigen oder mittels eines Gardner-Meßgerätes bewertet. Typische Mischungen, wie sie erfindungsgemäß vorgesehen sind, entfernen bis zu 98 % des schmutzigen Motoröls, während andere

509817/1215

92

Detergenssysteme zu geringer oder keiner Ölentfernung führen.

Nicht-einschränkende Beispiele bevorzugter nichtionischer Gemische, wie sie erfindungsgemäß vorgesehen sind, sind in Tabelle 1 angeführt.

T a b e l l e 1 :

Mischungskomponenten (Gew.-%):

Mischungs-
HLB:

65 % n-C ₁₀ (EO) ₃ , 35 % n-C ₁₀ (EO) ₉	10,9
50 % n-C ₁₀ (EO) ₃ , 50 % n-C ₁₀ (EO) ₆	10,8
55 % n-C ₁₀ (EO) ₃ , 45 % Tergitol* 15-S-9	11,0
35 % n-C ₁₀ (EO) ₃ , 65 % Dobanol** 91-5	10,8
50 % n-C ₁₀ (EO) ₃ , 50 % Dobanol 91,6	10,8
60 % n-C ₁₀ (EO) ₄ , 40 % Tergitol 15-S-7	11,1
80 % abgestreiftes n-C ₁₀ (EO) ₃ , 20 % Tergitol 15-S-9+	11,0
80 % abgestreiftes Dobanol 91-3, 20 % Tergitol 15-S-9+	11,0
80 % abgestreiftes Dobanol 91-3, 20 % Dobanol 91-6+	10,9
65 % abgestreiftes n-C ₁₀ (EO) ₂ , 35 % Tergitol 15-S-9+	10,9
55 % Tergitol 15-S-5, 45 % Tergitol 15-S-9	11,7
30 % Tergitol 15-S-3, 70 % Tergitol 15-S-9	11,7
25 % Tergitol 15-S-5, 75 % Tergitol 15-S-7	11,7
30 % Tergitol 13-S-3, 70 % Tergitol 15-S-9	11,8
55 % Tergitol 13-S-5, 45 % Tergitol 15-S-9+	11,9
55 % Tergitol 13-S-5, 45 % Tergitol 13-S-9+	11,8

* = Die Tergitole sind Alkoxyate von Gemischen sekundärer Alkohole. Tergitol 13 basiert auf einem C₁₀-C₁₃-Alkohol mit einer mittleren Kohlenwasserstoffkettenlänge von 12; Tergitol 15 basiert auf einem C₁₀-C₁₅-Alkoholgemisch mit einer mittleren Kettenlänge von 13 Kohlenstoffatomen. Die Angaben S-3, S-5, S-7 und S-9 geben einen mittleren Äthoxylierungsgrad von 3, 5, 7 bzw. 9 an.

** = Die Dobanole sind Alkoxyate primärer "Oxo"-Alkohole,

509817/1215

die ein mittleres Alkohol-Molekulargewicht von 160 aufweisen. Die zur Herstellung der Dobanol-Alkoxylate verwendeten Alkohole sind in erster Linie C_9 - C_{11} -Alkohole, wobei der größere Anteil C_{10} -Alkohol ist. Die Endzahlen 3, 5 und 6 bei den Dobanolen geben mittlere Äthoxylierungsgrade von 3, 5 bzw. 6 an.

+ = In hohem Maße bevorzugt wegen seiner Leistung und seiner Verfügbarkeit.

Die vorstehend angegebenen optimalen Mischungen können einzeln zur Reinigung und Entfettung von Geweben, Metallen oder anderen harten Oberflächen verwendet werden. Alternativ können die Mischungen als Systeme zum Löslichmachen von Öl benutzt und gegebenenfalls mit Hilfsmaterialien, wie sie nachstehend angegeben sind, kombiniert werden.

Die im Rahmen der Erfindung angewendeten oberflächenaktiven Mittel und cooberflächenaktiven Mittel können beispielsweise in der in der US-PS 2,164,431 angegebenen Weise hergestellt werden; auf die zuletzt genannte US-PS wird im Rahmen der Erfindung als Offenbarung Bezug genommen. Gemischte Materialien, z.B. EO-PO-oberflächenaktive Mittel und cooberflächenaktive Mittel, können, wie in der US-PS 3,650,965, auf die hier als Offenbarung Bezug genommen wird, beschrieben ist, hergestellt werden. Tergitol 13-S-5 und Tergitol 15-S-9-Materialien sind von der Firma Union Carbide Corporation erhältlich. Die Dobanole können von der Firma Shell Chemicals U.K.Ltd. bezogen werden. In der US-PS 2,355,823, auf die hier als Offenbarung Bezug genommen wird, wird die Herstellung von sekundären Alkoholalkoxylaten beschrieben. In der US-PS 2,508,035, auf die hier als Offenbarung Bezug genommen wird, ist die Herstellung verzweigt-kettiger sekundärer Alkoxylate beschrieben. Die Herstellung von verzweigt-kettigen primären Alkoxylaten wird in der US-PS 2,508,036 beschrieben, auf die hier als Offenbarung Bezug genommen wird. Die alkoxylierten phenolischen Alkoxylate sind von verschiedenen Firmen im Handel erhältlich.

Gegebenenfalls vorliegende Detergentien und Zusätze.

Die nichtionischen Mischungen gemäß der vorliegenden Erfindung können in verschiedenartigen Zusammensetzungen und Verfahren angewendet werden, wo ein Löslichmachen von Öl oder Fett erwünscht ist. Die am meisten übliche Situation, wo ein Löslichmachen von Öl und Fett gefordert wird, findet sich auf dem Gebiet der Fleckentfernung aus Geweben während unter Verwendung von wässrigen Lösungen durchgeführten Waschvorgängen. Die vorliegenden nichtionischen öllöslichmachenden Systeme können allein beim Waschen von verschmutzten Geweben verwendet werden, die Systeme werden jedoch gewöhnlich in Kombination mit anderen üblichen Materialien von Detergensansätzen verwendet. Solche gegebenenfalls anzuwendende Materialien umfassen beispielsweise übliche oberflächenaktive Mittel und Gerüststoffe. Die folgende Aufzählung von solchen Detergenszusätzen, die in Kombination mit den alkoxylierten, nichtionischen langkettigen oberflächenaktiven-Mittel-plus-kurzkettigen cooberflächenaktiven Mittel-Gemischen verwendet werden können, ist typisch für solche Zusatzmaterialien, stellt jedoch keine Beschränkung dar.

Detergentien.

Gegebenenfalls anzuwendende Detergentien zur Verwendung bei den Ausführungsformen gemäß der vorliegenden Erfindung umfassen alle Arten von anionischen, semipolaren, zwitterionischen und amphoteren organischen, wasserlöslichen Detergensverbindungen, da die nichtionischen Mischungen gemäß der Erfindung mit allen solchen Materialien verträglich sind. Eine typische Aufzählung der Klassen und speziellen Vertreter von Detergensverbindungen, die im Rahmen der Erfindung brauchbar sind, findet sich in der US-PS 3,664,961, auf die im Rahmen der Erfindung als Offenbarung Bezug genommen wird. Zusammensetzungen, die etwa 1 Gew.-% bis etwa 99 Gew.-% (vorzugsweise 15 bis 40 Gew.-%) der alkoxylierten oberflächenaktiven Mischungen gemäß der Erfindung und etwa 1 Gew.-% bis etwa 60 Gew.-% (vorzugsweise 1 bis 20 Gew.-%) einer oder mehrerer

509817/1215

95

gegebenenfalls anzuwendender Detergenskomponenten enthalten, sind insbesondere als Hochleistungsreinigungszusammensetzungen von Wert. Die folgende Aufzählung von Detergensverbindungen und Mischungen, die in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen und Verfahren verwendet werden können, sind für solche Materialien repräsentativ, stellen jedoch keine Einschränkung dar.

Wasserlösliche Salze der höheren Fettsäuren, d.h. "Seifen", sind als Detergenskomponente im Rahmen der Erfindung brauchbar. Diese Klasse von Detergentien umfaßt die gewöhnlichen Alkalimetallseifen, wie die Natrium-, Kalium-, Ammonium- und Alkylolammoniumsalze der höheren Fettsäuren, die etwa 8 bis etwa 24 Kohlenstoffatome, vorzugsweise etwa 10 bis etwa 20 Kohlenstoffatome, enthalten. Seifen können durch direkte Verseifung von Fetten und Ölen oder durch Neutralisation der freien Fettsäuren hergestellt werden. Besonders brauchbar sind die Natrium- und Kaliumsalze der Mischungen von Fettsäuren, die sich von Kokosnußöl und Talg ableiten, d.h. Natrium- oder Kaliumtalg- und -kokosnußseifen.

Eine andere Klasse von Detergentien umfaßt wasserlösliche Salze, insbesondere die Alkalimetall-, Ammonium- und Alkylolammoniumsalze, der organischen Schwefelsäurereaktionsprodukte, die in ihrer Molekularstruktur eine Alkylgruppe mit etwa 8 bis etwa 22 Kohlenstoffatomen und eine Sulfonsäure- oder Schwefelsäureestergruppe aufweisen. (Vom Ausdruck "Alkyl" wird der Alkylabschnitt der Acylgruppen umfaßt.) Beispiele für diese Gruppe synthetischer Detergentien, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, sind die Natrium- und Kaliumalkylsulfate,

26

insbesondere solche, die durch Sulfatieren der höheren Alkohole (C_8-C_{18}), gebildet durch Reduktion der Glyzeride von Talg- oder Kokosnußöl, erhalten werden; und Natrium- und Kaliumalkylbenzolsulfonate, in welchen die Alkylgruppe etwa 9 bis etwa 15 Kohlenstoffatome in geradkettiger oder verzweigt-kettiger Anordnung enthält, z.B. solche vom in den US-PS'n 2,220,099 und 2,477,383 beschriebenen Typ. Besonders wertvoll sind lineare, geradkettige Alkylbenzolsulfonate, worin die Alkylgruppen im Durchschnitt etwa 13 Kohlenstoffatome aufweisen, abgekürzt als C_{13} LAS.

Andere anionische Detergensverbindungen, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung liegen, sind die Natriumalkylglyceryläthersulfonate, insbesondere solche Äther höherer Alkohole, die sich von Talg- und Kokosnußöl ableiten; Natriumkokosnußölfettsäuremonoglyceridsulfonate und -sulfate; und Natrium- oder Kaliumsalze von Alkylphenoläthylenoxidäthersulfat, die etwa 1 bis etwa 10 Äthylenoxideinheiten je Molekül enthalten und worin die Alkylgruppen etwa 8 bis etwa 12 Kohlenstoffatome aufweisen.

Semipolare Detergentien, die im Rahmen der Erfindung nützlich sind, umfassen wasserlösliche Aminoxide, die einen Alkylrest mit etwa 10 bis 28 Kohlenstoffatomen und zwei Reste aus der Alkylgruppen und Hydroxyalkylgruppen mit 1 bis etwa 3 Kohlenstoffatomen umfassenden Gruppe enthalten; wasserlösliche Phosphinoxiddetergentien, die einen Alkylrest mit etwa 10 bis 28 Kohlenstoffatomen und zwei Reste aus der Alkylgruppen und Hydroxyalkylgruppen mit etwa 1 bis 3 Kohlenstoffatomen umfassenden Gruppe enthalten; und wasserlösliche Sulfoxiddetergentien, die einen Alkylrest mit etwa 10 bis 28 Kohlenstoffatomen und einen Rest aus der Alkyl- und Hydroxyalkylreste mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen umfassenden Gruppe enthalten.

93

Ampholytische Detergentien umfassen Derivate aliphatischer oder aliphatische Derivate heterocyclischer sekundärer und tertiärer Amine, worin der aliphatische Rest geradkettig oder verzweigt sein kann und worin einer der aliphatischen Substituenten etwa 8 bis 18 Kohlenstoffatome und wenigstens ein aliphatischer Substituent eine anionische wasserlöslichmachende Gruppe enthält.

Zwitterionische Detergentien umfassen Derivate aliphatischer quaternärer Ammonium-, Phosphonium- und Sulfoniumverbindungen, in welchen die aliphatischen Reste geradkettig oder verzweigt sein können und worin einer der aliphatischen Substituenten etwa 8 bis 18 Kohlenstoffatome und einer eine anionische wasserlöslichmachende Gruppe enthält.

Andere brauchbare Detergensverbindungen für die Verwendung im Rahmen der vorliegenden Erfindung umfassen die wasserlöslichen Salze der Ester α -sulfonierter Fettsäuren, die etwa 6 bis 20 Kohlenstoffatome in der Fettsäuregruppe und etwa 1 bis 10 Kohlenstoffatome in der Estergruppe enthalten; wasserlösliche Salze von 2-Acyloxyalkan-1-sulfonsäuren, die etwa 2 bis 9 Kohlenstoffatome in der Acylgruppe und etwa 9 bis etwa 23 Kohlenstoffatome im Alkanrest enthalten; Alkyläthersulfate, die etwa 10 bis 20 Kohlenstoffatome in der Alkylgruppe und etwa 1 bis 30 Mole Äthylenoxid enthalten; wasserlösliche Salze von Olefinsulfonaten, die etwa 12 bis 24 Kohlenstoffatome enthalten; und β -Alkyloxyalkansulfonate, die etwa 1 bis 3 Kohlenstoffatome in der Alkylgruppe und etwa 8 bis 20 Kohlenstoffatome im Alkanrest enthalten.

Bevorzugte wasserlösliche organische Detergensverbindungen für die Verwendung im Rahmen der Erfindung umfassen lineare Alkylbenzolsulfonate, die etwa 11 bis 14 Kohlenstoffatome in der Alkylgruppe aufweisen; die Alkylsulfate mit Al-

28

kylgruppen im Talgbereich; die Kokosnußalkylglycerylsulfonate; Alkyläthersulfate, worin der Alkylrest etwa 14 bis 18 Kohlenstoffatome enthält und worin der mittlere Äthoxyierungsgrad zwischen 1 und 6 variiert; die sulfatierten Kondensationsprodukte von Talgalkohol mit etwa 3 bis 10 Molen Äthylenoxid; Olefinsulfonate, die etwa 14 bis 16 Kohlenstoffatome enthalten; Alkyldimethylaminoxide, worin die Alkylgruppe etwa 11 bis 16 Kohlenstoffatome enthält; Alkyldimethylammoniopropansulfonate und Alkyldimethylammoniohydroxypropansulfonate, worin die Alkylgruppe in beiden Typen etwa 14-18 Kohlenstoffatome enthält und Seifen, wie sie oben definiert sind.

Speziell bevorzugte Detergentien zur Verwendung im Rahmen der Erfindung umfassen: Natrium-linear- C_{10} - C_{18} -alkylbenzolsulfonat; Triäthanolamin- C_{10} - C_{18} -alkylbenzolsulfonat; Natriumtalgalkylsulfat; Natriumkokosnußalkylglyceryläthersulfonat; das Natriumsalz eines sulfatierten Kondensationsproduktes eines Talgalkohols mit etwa 3 bis etwa 10 Molen Äthylenoxid; 3-(N,N-Dimethyl-N-kokosnußalkylammonio)-2-hydroxypropan-1-sulfonat; 3-(N,N-Dimethyl-N-kokosnußalkylammonio)-propan-1-sulfonat; 6-(N-Dodecylbenzyl-N,N-dimethylammonio)-hexanoat; Dodecyldimethylaminoxid; Kokosnußalkyldimethylaminoxid; und die wasserlöslichen Natrium- und Kaliumsalze höherer Fettsäuren, die 8 bis 24 Kohlenstoffatome enthalten.

Irgendwelche der vorstehenden Detergentien können allein oder als Gemische angewendet werden. Beispiele von im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugten Detergensgemischen sind folgende:

Eine speziell bevorzugte Alkyläthersulfatdetergenskomponente, die in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen und Verfahren nützlich ist, ist ein Gemisch von Alkyläthersulfaten, wobei dieses Gemisch eine durchschnittliche (arithmetisches Mittel) Kohlenstoffkettenlänge innerhalb des Bereiches von etwa 12 bis 16 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise von etwa 14 bis 15 Kohlenstoffatomen, und einen mittleren (arith-

24

metisches Mittel) Äthoxylierungsgrad von etwa 1 bis 4 Mol Äthylenoxid, vorzugsweise etwa 2 bis 3 Mol Äthylenoxid, aufweist; siehe Patentschrift Nr. ... (US-Patentanmeldung Ser. No. 306,330 vom 13. November 1972), auf die hier als Offenbarung Bezug genommen wird.

Insbesondere enthalten solche bevorzugte Mischungen etwa 0,05 Gew.-% bis 5 Gew.-% des Gemisches C₁₂₋₁₃-Verbindungen, etwa 55 Gew.-% bis 70 Gew.-% des Gemisches C₁₄₋₁₅-Verbindungen, etwa 25 Gew.-% bis 40 Gew.-% des Gemisches C₁₆₋₁₇-Verbindungen und etwa 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-% des Gemisches C₁₈₋₁₉-Verbindungen. Ferner enthalten solche bevorzugte Alkyläthersulfatmischungen etwa 15 Gew.-% bis 25 Gew.-% des Gemisches Verbindungen mit einem Äthoxylierungsgrad von 0, etwa 50 Gew.-% bis 65 Gew.-% des Gemisches Verbindungen mit einem Äthoxylierungsgrad von 1 bis 4, etwa 12 Gew.-% bis 22 Gew.-% des Gemisches Verbindungen mit einem Äthoxylierungsgrad von 5 bis 8 und etwa 0,5 Gew.-% bis 10 Gew.-% des Gemisches Verbindungen mit einem Äthoxylierungsgrad von mehr als 8.

Beispiele für Alkyläthersulfatgemische, die in die oben angegebenen Bereiche fallen, sind in Tabelle 2 angegeben.

Tab.2: ./.

509817/1215

T a b e l l e 2 :

Mischungskennmerkmale:	Alkyl:	Äther:	Sulfat:	Mischung:
Mittlere Kohlenstoffkettenlänge (Anzahl der C-Atome)	I 14,86	II 14,68	III 14,86	IV 14,88
12-13 C-Atome (Gew.-%)	4	1	1	3
14-15 C-Atome (Gew.-%)	55	65	65	57
16-17 C-Atome (Gew.-%)	36	33	33	38
18-19 C-Atome (Gew.-%)	5	1	1	2
Mittlerer Äthoxylierungsgrad (Anzahl der Mole Äthylenoxid)	1,98	2,25	2,25	3,0
0 Mole Äthylenoxid (Gew.-%)	15	21	22,9	18
1-4 Mole Äthylenoxid (Gew.-%)	63	59	65	55
5-8 Mole Äthylenoxid (Gew.-%)	21	17	12	22
9+ Mole Äthylenoxid (Gew.-%)	1	3	0,1	5
Salz	K	Na	Na	Na

Bevorzugte "Olefinsulfonat"-Detergensgemische, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendbar sind, umfassen Olefinsulfonate, die etwa 10 bis etwa 24 Kohlenstoffatome enthalten. Solche Materialien können durch Sulfonierung von α -Olefinen mittels unkomplexem Schwefeldioxid und anschlies-

ende Neutralisation unter Bedingungen, unter welchen vorhandene Sultone zu den entsprechenden Hydroxyalkansulfonaten hydrolysiert werden, hergestellt werden. Die α -Olefin-Ausgangsmaterialien enthalten vorzugsweise 14 bis 16 Kohlenstoffatome. Diese bevorzugten α -Olefinsulfonate sind in der US-PS Nr. 3,332,880 beschrieben, auf die im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Offenbarung Bezug genommen wird.

Bevorzugte α -Olefinsulfonatgemische bestehen im wesentlichen aus etwa 30 Gew.-% bis 70 Gew.-% einer Komponente A, etwa 20 Gew.-% bis etwa 70 Gew.-% einer Komponente B und etwa 2 Gew.-% bis etwa 15 Gew.-% einer Komponente C, worin

- (a) die Komponente A ein Gemisch aus Doppelbindungsstellungsisomeren wasserlöslicher Salze von Alken-1-sulfonsäuren mit etwa 10 bis etwa 24 Kohlenstoffatomen ist, wobei die Mischung der Stellungsisomeren etwa 10 % bis etwa 25 % eines α, β -ungesättigten Isomers, etwa 30 % bis etwa 70 % eines β, γ -ungesättigten Isomers, etwa 5 % bis etwa 25 % eines γ, δ -ungesättigten Isomers und etwa 5 % bis etwa 10 % eines δ, ϵ -ungesättigten Isomers enthält;
- (b) die Komponente B ein Gemisch wasserlöslicher Salze bifunktionell substituierter schwefelhaltiger gesättigter aliphatischer Verbindungen mit etwa 10 bis etwa 24 Kohlenstoffatomen ist, wobei die funktionellen Einheiten Hydroxy- und Sulfonatgruppen darstellen und die Sulfonatgruppen stets am endständigen Kohlenstoffatom vorliegen, während die Hydroxylgruppe an ein Kohlenstoffatom gebunden ist, das wenigstens 2 Kohlenstoffatome entfernt von den endständigen Kohlenstoffatomen liegt und wenigstens 90 % der Hydroxygruppensubstitutionen in den Stellungen 3, 4 und 5 vorliegen; und
- (c) die Komponente C eine Mischung darstellt, die etwa 30 %

bis 95 % wasserlösliche Salze von Alkendisulfonaten mit etwa 10 bis etwa 24 Kohlenstoffatomen und etwa 5 % bis etwa 70 % wasserlösliche Salze von Hydroxydisulfonaten mit etwa 10 bis etwa 24 Kohlenstoffatomen darstellt, wobei die Alkendisulfonate eine Sulfonatgruppe an ein endständiges Kohlenstoffatom gebunden und eine zweite Sulfonatgruppe an ein inneres Kohlenstoffatom, das nicht mehr als etwa 6 Kohlenstoffatome vom endständigen Kohlenstoffatom entfernt liegt, gebunden aufweisen, die Alkendidoppelbindung zwischen dem endständigen Kohlenstoffatom und etwa dem 7. Kohlenstoffatom liegt, die Hydroxydisulfonate gesättigte aliphatische Verbindungen mit einer an ein endständiges Kohlenstoffatom gebundenen Sulfonatgruppe, einer zweiten Sulfonatgruppe, die an ein inneres, nicht mehr als etwa 6 Kohlenstoffatome vom endständigen Kohlenstoffatom entfernt liegendes Kohlenstoffatom gebunden ist, und einer Hydroxygruppe, die an ein Kohlenstoffatom gebunden ist, das nicht mehr als etwa 4 Kohlenstoffatome entfernt von der Bindungsstelle der zweiten Sulfonatgruppe liegt, sind.

Hilfsmaterialien.

Die hier beschriebenen Zusammensetzungen können zusätzlich zu den nichtionischen Mischungen und gegebenenfalls vorliegenden organischen Detergensverbindungen alle Art von Detergensgerüststoffen enthalten, die üblicherweise in Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzungen vorgesehen sind. Solche Gerüststoffe können gegebenenfalls in den vorliegenden Zusammensetzungen in Konzentrationen von etwa 0 Gew.-% bis etwa 90 Gew.-%, vorzugsweise von etwa 30 Gew.-% bis etwa 70 Gew.-%, der gegebenenfalls vorgesehenen Gerüststoffe angewendet werden. Brauchbare Gerüststoffe umfassen irgendwelche der üblichen anorganischen und organischen wasserlöslichen Gerüststoffsalze.

./.

509817/1215

- 32 -

BAD ORIGINAL

Solche Detergensgerüststoffe können beispielsweise wasserlösliche Salze von Phosphaten, Pyrophosphaten, Orthophosphaten, Polyphosphaten, Phosphonaten, Carbonaten, Polyhydroxysulfonaten, Silicaten, Polyacetaten, Carboxylaten, Polycarboxylaten und Succinaten sein. Spezielle Beispiele für anorganische Phosphatgerüststoffe umfassen Natrium- und Kaliumtripolyphosphate, -phosphate und -hexametaphosphate. Die Polyphosphonate umfassen insbesondere beispielsweise die Natrium- und Kaliumsalze von Äthylendiphosphonsäure, die Natrium- und Kaliumsalze von Äthan-1-hydroxy-1,1-diphosphonsäure und die Natrium- und Kaliumsalze von Äthan-1,1,2-triphosphonsäure. Beispiele für diese und andere Phosphorgerüststoffverbindungen finden sich in den US-Patentschriften 3,159,581; 3,213,030; 3,422,021; 3,422,137; 3,400,176 und 3,400,148, auf die im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Offenbarung Bezug genommen wird.

Phosphorfreie komplexbildende Mittel können ebenfalls im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Detergensgerüststoffe verwendet werden.

Spezielle Beispiele phosphorfreier, anorganischer Gerüststoffbestandteile umfassen wasserlösliche anorganische Carbonat-, Bicarbonat- und Silicatesalze. Die Alkalimetall-, z.B. Natrium- und Kalium-, -carbonate, -bicarbonate und -silicate sind im Rahmen der Erfindung besonders brauchbar.

Wasserlösliche organische Gerüststoffe sind im Rahmen der Erfindung ebenfalls brauchbar. Beispielsweise sind die Alkalimetall-, Ammonium- und substituierten Ammoniumpolyacetate, -carboxylate, -polycarboxylate und -polyhydroxysulfonate brauchbare Gerüststoffe in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen. Spezielle Beispiele für Polyacetat- und Polycarboxylat-Gerüststoffsalze umfassen Natrium-, Kalium-, Lithium-, Ammonium- und substituierte Ammoniumsalze der Äthylendiamintetraessigsäure, Nitrilotriessigsäure, Oxydi-bernsteinsäure, Mellithsäure, Benzolpolycarbonsäuren und Citronensäure.

In hohem Maße bevorzugte phosphorfreie Gerüststoffmaterialien umfassen Natriumcarbonat, Natriumbicarbonat, Natriumsilicat, Natriumcitrat, Natriumoxydisuccinat, Natriummellithat, Natriumnitrilotriacetat und Natriumäthylendiamintetraacetat sowie deren Mischungen.

Andere erfindungsgemäß in hohem Maße bevorzugte Gerüststoffe sind die Polycarboxylatgerüststoffe, die in der US-PS 3,308,067 beschrieben sind und auf die im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Offenbarung Bezug genommen wird. Beispiele solcher Materialien umfassen die wasserlöslichen Salze von Homo- und Copolymeren aliphatischer Carbonsäuren, wie Maleinsäure, Itaconsäure, Mesaconsäure, Fumarsäure, Aconitsäure, Citraconsäure und Methylenmalonsäure.

Weitere bevorzugte Gerüststoffe für die Verwendung im Rahmen der vorliegenden Erfindung umfassen die wasserlöslichen Salze, insbesondere die Natrium- und Kaliumsalze, von Carboxymethyloxymalonat, Carboxymethyloxysuccinat, cis-Cyclohexanhexacarboxylat, cis-Cyclopentantetracarboxylat und Phlorglucintrisulfonat.

Ein weiterer Typ von Detergensgerüststoffmaterial, das im Rahmen der vorliegenden Zusammensetzungen und Verfahren nützlich ist, umfaßt ein wasserlösliches Material, das zur Bildung eines wasserunlöslichen Reaktionsproduktes mit Wasserhärtungen in Kombination mit einem Kristallisationsimpfmaterial, das Wachstumsstellen für das Reaktionsprodukt bilden kann, befähigt ist. Solche "Impfgerüststoff"-Zusammensetzungen sind in der BE-PS 798.856 näher beschrieben, auf die im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Offenbarung Bezug genommen wird.

Insbesondere enthalten die Gerüststoffe mit Kristallisationsimpfwirkung, die im Rahmen der Erfindung nützlich sind, ein Kristallisationsimpfmaterial mit einer maximalen Teilchenabmessung von weniger als 20 Mikron, vorzugsweise einem Teilchendurchmesser von etwa 0,01 Mikron bis etwa 1

509817/1215

Mikron, in Kombination mit einem Material, das zur Bildung eines wasserunlöslichen Reaktionsproduktes mit freien Metallionen befähigt ist.

Viele Gerüststoffmaterialien, z.B. die wasserlöslichen Carbonatsalze, fällen Wasserhärteationen aus, wobei sie eine Gerüststofffunktion ausüben. Leider verringern viele der Fällungsgerüststoffe, die in Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzungen verwendet werden, den Gehalt der Waschbäder an freiem Metallion nicht rasch und solche Gerüststoffe konkurrenzieren nur mit dem organischen Detergens und dem Schmutz hinsichtlich der freien Metallionen. Das Ergebnis besteht darin, daß zwar einige der freien Metallionen aus der Lösung entfernt werden, einige Ionen jedoch mit dem organischen Detergens und dem Schmutz reagieren, wodurch die deterstive Wirkung verringert wird. Die Verwendung des Kristallisationsimpfmateriels beschleunigt die Fällungsgeschwindigkeit der härtebildenden Metalle, wobei die Härteionen entfernt werden, bevor sie die Detergensleistung nachteilig beeinflussen können.

Durch Verwendung eines Materials, das zur Bildung eines wasserunlöslichen Produktes mit freien Metallionen in Kombination mit einem Kristallisationsimpfmateriel befähigt ist, kann die kombinierte freie Metallionenkonzentration einer wässrigen Waschflüssigkeit auf weniger als 0,0084 g/l (0,5 grains) Härte innerhalb etwa 120 Sekunden verringert werden. Tatsächlich können die bevorzugten Gerüststoffe mit Impfwirkung die freie Metallhärte auf weniger als 0,0017 g/l (0,1 grains/Gallone) innerhalb etwa 30 Sekunden verringern.

Bevorzugte Gerüststoffe mit Impfwirkung bestehen aus: einem wasserlöslichen Material, das zur Bildung eines Reaktionsproduktes mit zweiwertigen und mehrwertigen Metallionen, wie Kalzium, Magnesium und Eisen, befähigt ist, welches eine Löslichkeit in Wasser von weniger als etwa $1,4 \times 10^{-2}$ Gew.-% (bei 25°C) aufweist; und einem Kristallisationsimpfmateriel (Durchmesser = 0,001 bis 20 Mikron), das ein Material

509817/1215

umfaßt, welches sich in Wasser innerhalb von 120 Sekunden bei 25°C nicht vollständig auflöst.

Spezielle Beispiele für Materialien, die zur Bildung des wasserunlöslichen Reaktionsproduktes befähigt sind, umfassen die wasserlöslichen Salze von Carbonaten, Bicarbonaten, Sesquicarbonaten, Silicaten, Aluminaten und Oxalaten. Die Alkalimetall-, insbesondere Natrium-Salze der vorstehenden Materialien werden aus Zweckmäßigkeitsgründen und aus wirtschaftlichen Überlegungen bevorzugt.

Das Kristallisationsimpfmaterial, welches in solchen Gerüststoffen mit Impfwirkung angewendet wird, wird vorzugsweise aus der Gruppe gewählt, die aus Kalziumcarbonat; Kalzium- und Magnesiumoxalaten; Bariumsulfat; Kalzium-, Magnesium- und Aluminiumsilicaten; Kalzium- und Magnesiumoxiden; Kalzium- und Magnesiumsalzen von Fettsäuren mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen; Kalzium- und Magnesiumhydroxiden; Kalziumfluorid; und Bariumcarbonat besteht. Spezielle Beispiele für solche Gerüststoffmischungen mit Impfwirkung umfassen: Mischungen im Gewichtsverhältnis 3 : 1 aus Natriumcarbonat und Kalziumcarbonat mit einem Teilchendurchmesser von 5 Mikron; Mischungen im Gewichtsverhältnis 2,7 : 1 aus Natriumsesquicarbonat und Kalziumcarbonat mit einem Teilchendurchmesser von 0,5 Mikron; Mischungen im Gewichtsverhältnis von 20 : 1 aus Natriumsesquicarbonat und Kalziumhydroxid mit einem Teilchendurchmesser von 0,01 Mikron; und Mischungen im Gewichtsverhältnis 3 : 3 : 1 aus Natriumcarbonat, Natriumaluminat und Kalziumoxid mit einem Teilchendurchmesser von 5 Mikron.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können gegebenenfalls alle Arten zusätzlicher Materialien enthalten, die üblicherweise in Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzungen gefunden werden. Beispielsweise können Verdickungsmittel und Schmutzsuspendiermittel, wie Carboxymethylcellulose u.dgl., den Zusammensetzungen einverleibt werden. Enzyme, insbesondere die thermisch stabilen proteolytischen und lipolytischen Enzyme, wie sie üblicherweise in Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzungen unter Anwendung hoher Temperatur verwendet werden, können ebenfalls vorhanden sein. Verschiedene Parfums, optische Bleichmittel, Füllstoffe, Antikuchenbildungsmittel, Gewebeweichmacher u.dgl., können vorliegen, um die üblichen Vorteile zu erhalten, die durch die Verwendung solcher Materialien in Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzungen auftreten. Perboratbleichmittel, wie sie allgemein in auf dem europäischen Markt befindlichen Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzungen angewendet werden, können ebenfalls als Komponente der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen vorliegen. Alle solche Zusatzmaterialien sind wichtig, da sie mit den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen verträglich und stabil sind.

Die alkoxylierten nichtionischen Gemische können gesondert als Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzungen verwendet werden, werden jedoch am häufigsten bei einer Konzentration von etwa 5 Gew.-% bis etwa 95 Gew.-% (vorzugsweise 8 bis 45 Gew.-%) in Kombination mit 0 Gew.-% bis 95 Gew.-% (vorzugsweise 55 bis 95 Gew.-%) eines Trägers zur Anwendung gebracht. Flüssige Träger umfassen Wasser- und Wasser-Alkohol-Gemische, z.B. Wasser/Äthanol im Gew.-Verhältnis 90 : 10, Wasser/n-Propanol im Gew.-Verhältnis 80 : 20, Wasser/Isoopropanol im Gew.-Verhältnis 70 : 30, Wasser/n-Butanol im Gew.-Verhältnis 95 : 5 u.dgl.. Wasser/Äthanol-Gemische in Gew.-Verhältnissen von Wasser zu Äthanol von 95 : 5 bis 1 : 1 sind im Rahmen der Erfindung besonders bevorzugte flüssige Träger.

Feste, sorbierende Träger für die vorliegenden nicht-

509817/1215

ionischen Mischungen umfassen irgendwelche der oben angegebenen wasserlöslichen festen Gerüststoffmaterialien sowie wasserunlösliche Feststoffe, wie die mikrofeinen Kieselsäuren, Tone, Kieselgur, Vermikulite u.dgl.. Die nichtionischen Mischungen werden auf solchen festen Trägern in Gewichtsverhältnissen von nichtionischem oberflächenaktivem Mittel zu Träger von etwa 1 : 20 bis 20 : 1 für die Verwendung in trockenen Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzungen sorbiert. Das entsprechende Verhältnis wird von der Sorptionsfähigkeit des Trägers abhängig sein und kann leicht experimentell bestimmt werden.

In der DT-OS (gleichzeitig eingereichte Patentanmeldung unsere Nr. 19 518), auf die im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Offenbarung Bezug genommen wird, wird die Verwendung von Kaolinitton zur Schaffung eines im Seifenmischer stabilen nichtionischen oberflächenaktiven Mittel/Ton-Gemisches beschrieben, das zur Verwendung bei der Herstellung von sprühgetrockneten Detergenkörnern geeignet ist. Auf diese Weise angewendeter Kaolinitton stellt einen bevorzugten wasserunlöslichen Träger für die Herstellung sprühgetrockneter Detergenkörner dar, die die erfindungsgemäßen, nichtionischen Mischungen enthalten.

Die folgenden Beispiele veranschaulichen verschiedene Zusammensetzungen, bei denen nichtionische öllöslichmachende Systeme gemäß der Erfindung angewendet werden. Die Materialien, die im Ansatz dieser Zusammensetzungen angewendet werden, sind im Handel erhältlich oder können durch an sich bekannte Methoden hergestellt werden.

B e i s p i e l 1 : Eine flüssige öllösende Zusammensetzung ist folgende:

<u>Komponente:</u>	<u>Gew.-%:</u>
n-C ₁₀ (EO) ₃ (abgestreift)*	80
Tergitol 15-S-9	20

* = Durch Abstreifen des nicht-alkoxylierten Alkohols steigt der mittlere Alkoxylierungsgrad auf etwa 4.

509817/1215

Die obige Zusammensetzung wird in Wasser in einer Konzentration von 0,11 Gew.-% gelöst. Ölige Metalloberflächen und ölverschmutzte Lappen werden durch Rühren derselben mit der Lösung während etwa 1 Minute bis etwa 10 Minuten in Abhängigkeit von der zu entfernenden Ölmenge gereinigt.

Wird in der obigen Zusammensetzung die nichtionische Mischung durch folgende Mischungen ersetzt: Tergitol 15-S-5/p-Octylphenol EO(9), Gew.-Verhältnis 50 : 50; n-C₁₀EO(3)/n-C₁₂EO(9), Gew.-Verhältnis 60 : 40; n-C₈EO(2)/n-C₁₀EO(9), Gew.-Verhältnis 55 : 45; 2-C₁₀EO(3)/n-C₁₀EO(9), Gew.-Verhältnis 55 : 45; p-Hexylphenol EO(3)/p-Nonylphenol EO(9), Gew.-Verhältnis 60 : 40; bzw. 3-Äthyl-2-decanol(3)/3-Äthyl-2-dodecanol(9), Gew.-Verhältnis 55 : 45, so werden dabei öllösende Zusammensetzungen erhalten.

B e i s p i e l 2 : Es wird eine körnige Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung angesetzt, welche folgende Bestandteile aufweist.

<u>Komponente:</u>	<u>Gew.-%:</u>
Natriumsilicat	
√ Na ₂ O : SiO ₂ -Verhältnis = 1 : 1,8;	
Britesil (CA) 7	86,0
n-C ₁₀ EO(3)	8,0
n-C ₁₀ EO(9)	6,0 .

Die obige Zusammensetzung wird in einer wässrigen Lösung in einer Konzentration von 0,12 Gew.-% zum Waschen von Geweben verwendet. Der pH-Wert der Waschflüssigkeit beträgt 10,1. Es wird eine verbesserte Entfernung von Kohlenwasserstoff sichergestellt; zusätzlich ist eine überlegene Entfernung von Lipidschmutz festzustellen.

B e i s p i e l 3 : Eine sprühgetrocknete, körnige Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung ist folgende:

./.

509817/1215

- 39 -

BAD ORIGINAL

Hilfsgemisch.

<u>Bestandteile:</u>	<u>g:</u>
Sulfatierter Talgalkohol	2,0
lineares Alkylbenzolsulfonat (Alkyl = $C_{11,8}$, Durchschnitt)	2,0
Kalziumcarbonat (1,0 Mikron)	9,0
Natriumcarbonat	30,0
Natriumsulfat	9,7
Natriumsulfosuccinat	2,0
Natriumtoluolsulfonat	2,0
Natriumsilicat ($SiO_2:Na_2O = 2,0$)	10,0
Wasser	45,0

Vorschlamm.

<u>Bestandteile:</u>	<u>g:</u>
Tergitol 15-S-9	9,0
Tergitol 13-S-5	11,0
Kaolinitton (1,0 Mikron)	6,5

Der Kaolinitton und die nichtionischen oberflächenaktiven Mittel werden gesondert vom Hilfsgemisch als Vorschlamm bei einer Temperatur von $65,5^{\circ}C$ zusammengemischt und bei dieser Temperatur während etwa 5 Minuten abgemischt, bis ein glatter Schlamm entstanden ist. Die Bestandteile des Hilfsgemisches werden gesondert vermischt und auf eine Temperatur von $65,5^{\circ}C$ gebracht. Die heiße Aufschlammung aus Kaolinit/nichtionischem oberflächenaktivem Mittel wird dann dem heißen Hilfsgemisch zugemischt und abgemengt. Das entstehende homogene Hilfsgemisch wird bei etwa $93^{\circ}C$ sprühgetrocknet, um eine körnige Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung zu erhalten.

Die vorstehende Zusammensetzung wird als 0,1 %ige wässrige Lösung angewendet und ergibt überlegene Schmutzentfernung von Polyestergeweben, wenn das Waschen bei $38 - 43^{\circ}C$ erfolgt.

Wird im vorhergehenden Beispiel das angewendete Gemisch von Tergitol 15-S-9 und Tergitol 13-S-5 durch eine äquivalente Menge der anderen nichtionischen Gemische, wie sie in Tabelle 1 angegeben sind, ersetzt, so werden äquivalente Ergebnisse erhalten.

Wird im vorhergehenden Beispiel die anionische oberflächenaktive Komponente des Hilfsgemisches, welche den sulfatierten Talgalkohol und das lineare Alkylbenzolsulfonat umfaßt, durch eine äquivalente Menge von Natrium-linear- C_{10} - C_{18} -alkylbenzolsulfonat; Triäthanolamin- C_{10} - C_{18} -alkylbenzolsulfonat; Natriumtalgalkylsulfat; Natriumkokosnußalkylglyceryläthersulfonat; dem Natriumsalz eines sulfatierten Kondensationsproduktes eines Talgalkohols, der etwa 3 bis etwa 10 Mole Äthylenoxid enthält; 3-(N,N-Dimethyl-N-kokosnußalkylammonio)-2-hydroxypropan-1-sulfonat; 3-(N,N-Dimethyl-N-kokosnußalkylammonio)-propan-1-sulfonat; 6-(N-Dodecylbenzyl-N,N-dimethylammonio)-hexanoat; Dodecyldimethylaminoxid; Kokosnußalkyldimethylaminoxid bzw. den wasserlöslichen Natrium- und Kaliumsalzen höherer Fettsäuren mit 8 bis 24 Kohlenstoffatomen ersetzt, so werden äquivalente Ergebnisse erhalten.

Wird in vorstehender Zusammensetzung der Gerüststoff mit Impfwirkung, welcher die Mischung von Natriumcarbonat und Kaliumcarbonat umfaßt, durch insgesamt 40 g der folgenden Gerüststoffe ersetzt: Natriumtripolyphosphat; Natriumnitrilotriacetat; Natriumcitrat; Natriumoxydisuccinat; Natriummellithat; Natriumäthylendiamintetraacetat; Natriumcarboxymethyloxymalonat; Natriumcarboxymethyloxysuccinat; Natrium-cis-cyclohexanhexacarboxylat; Natrium-cis-cyclopentantetracarboxylat bzw. das Natriumsalz von Phloroglucinoltrisulfonat, so werden äquivalente Ergebnisse erhalten.

Die vorstehenden Zusammensetzungen ergeben ausgezeichnete Entfernung von Öl- und Tonschmutz aus Geweben, wenn die Anwendung in wässerigen Waschbädern bei Konzentrationen von 0,04 Gew.-% und darüber erfolgt. Die Zusammensetzungen er-

509817/1215

geben auch ausgezeichnete Reiniger für harte Oberflächen, die zum Schrubben von Wänden, Böden und Geschirr nützlich sind.

B e i s p i e l 4 : Eine sprühgetrocknete körnige Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung wird in der erfindungsgemäßen Weise wie folgt hergestellt:

<u>Bestandteile:</u>	<u>Gew.-%:</u>
Verzweigt-kettiges Alkylbenzolsulfonat (Alkyl = C ₁₂ im Durchschnitt)	20,0
Nichtionische Komponente, bestehend aus einem Gemisch im Gew.-Verhältnis 1 : 1 aus n-C ₁₀ (EO) ₃ und n-C ₁₀ (EO) ₆	5,0
Natriumtripolyphosphat	33,0
Natriumtoluolsulfonat	2,0
Carboxymethylcellulose	0,6
Natriumsulfat	21,9
Kaolinitton (Durchmesser 0,5 Mikron)	2,5
Natriumsilicat (SiO ₂ :Na ₂ O = 2,0)	5,4
Farbstoffe	0,1
Wasser	9,5

Die vorstehende Zusammensetzung wird hergestellt, indem der Kaolinitton und die nichtionischen oberflächenaktiven Mittel bei 65,5°C voraufgeschlämmt werden, worauf der Vorschlamm ebenfalls bei 65,5°C einem Hilfsgemisch zugemischt wird, das die restlichen angegebenen Komponenten enthält. Die entstehende Mischung wird in einem Turm mit einem Luftstrom, der eine Eintrittstemperatur von 316°C hat, bei etwa 149°C eingeleitet, um die Detergengkörner zu erhalten.

B e i s p i e l 5 : Ein gerüststofffreies, flüssiges Hochleistungsreinigungsmittel wird mit folgender Zusammensetzung angesetzt:

./.

<u>Komponente:</u>	<u>Gew.-%:</u>
Nichtionisches öllösendes System, enthaltend 80 Gew.-% abgestreiftes n-C ₁₀ EO(3) und 20 Gew.-% Tergitol 15-S-9	33,0
Triäthanolaminsalz linearer Alkyl- benzolsulfonsäure, worin die Alkyl- kette eine durchschnittliche Länge von 12 Kohlenstoffatomen aufweist	16,1
Triäthanolamin (in freier Form)	5,3
Äthanol	5,5
Kaliumchlorid	2,5
Aufheller, Parfums, Farbstoff	1,2
Wasser	Rest

Die obige Zusammensetzung ergibt eine ausgezeichnete Entfernung sehr verschiedener öligler Schmutzarten aus Baumwoll-, Polyester- und Polyester/Baumwoll-Geweben.

Eine im wesentlichen äquivalente Detergensleistung wird erhalten, wenn in der oben beschriebenen Zusammensetzung das nichtionische öllösende System durch eine äquivalente Menge der anderen Gemische ersetzt wird, wie sie in Tabelle 1 angegeben sind.

Wird in der vorstehenden Zusammensetzung das öllösende System durch eine äquivalente Menge eines Gemisches ersetzt, das 70 Gew.-% Tergitol 15-S-5 und 30 Gew.-% Heptaäthoxylat einer Mischung aus primären C₁₄₋₁₅-Alkoholen, im Handel als Dobanol 45-7 (Gesamtmischungs-HLB etwa 11) erhältlich, ersetzt, so werden äquivalente Ergebnisse erhalten.

B e i s p i e l 6 : Eine Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung für das automatische Geschirrwaschen wird in der erfindungsgemäßen Weise wie folgt hergestellt.

509817/1215

<u>Bestandteile:</u>	<u>g:</u>
Nichtionische Komponente*	25,0
Kaolinitton (0,5 Mikron)	15,0
Kokosnußalkyl EO(3)PO(6)**	2,0
Natriumtripolyphosphat	100,0
Natriumsilicat	25,0
Kaliumdichlorcyanurat	2,0
Wasser	9,0

* = Enthaltend abgestreiftes $n\text{-C}_{10}(\text{EO})_3$ und Tergitol 15-S-9 im Gewichtsverhältnis 4 : 1;

** = Schaumunterdrückungsmittel.

Die vorstehende Zusammensetzung erhält man durch Vermischen der nichtionischen oberflächenaktiven Komponente und des Kaolinittons bei einer Temperatur von $65,5^{\circ}\text{C}$ und Abmischen des Äthylenoxid/Propylenoxid-Schaumunterdrückungsmittels damit. Die entstehende Mischung wird bei $65,5^{\circ}\text{C}$ mit den restlichen Komponenten abgemischt, wobei ebenfalls eine Temperatur von $65,5^{\circ}\text{C}$ aufrechterhalten wird, um ein homogenes Hilfsgemisch zu gewinnen. Die Mischung sprüht man durch einen Trockenturm, um eine homogene Waschmittelzusammensetzung zu schaffen, die insbesondere für die Verwendung in automatischen Geschirrwaschmaschinen geeignet ist.

Wie sich aus dem Vorstehenden ergibt, liefern Zusammensetzungen gemäß der Erfindung, welche etwa 5 Gew.-% bis 100 Gew.-% (vorzugsweise etwa 8 bis etwa 45 Gew.-%) der hier angegebenen Mischungen aus oberflächenaktivem Mittel und cooberflächenaktivem Mittel und etwa 0 Gew.-% bis etwa 95 Gew.-% (vorzugsweise etwa 55 bis etwa 95 Gew.-%) eines festen oder flüssigen wasserdispergierbaren Trägers enthalten, überlegene öllösende Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzungen für die Verwendung in wässrigen Waschbädern. Die erfindungsgemäßen Mischungen können handelsüblichen Detergensansätzen zugesetzt werden, um diesen verbesserte Ölentfernungseigenschaften zu verleihen. Solche Zusammensetzungen enthalten in besonders zweckmäßiger Weise etwa 15 Gew.-% bis etwa 40 Gew.-% der

509817/1215

hier beschriebenen öllösenden Mischungen, etwa 1 Gew.-% bis etwa 20 Gew.-% einer Detergensverbindung zur Einstellung optimaler Schaumbildung und zur Erzielung eines breiten Spektrums von Reinigungswirkung bei verschiedensten Geweben und Schmutztypen und, zur Verwendung bei der Hochleistungsreinigung, etwa 30 % bis etwa 70 % Detergensgerüststoffe.

Gewebeweichmacherzusammensetzungen, die einen größeren Anteil eines oberflächenaktiven Mittels auf Basis quaternärer Ammoniumverbindungen und kleinere Mengen (etwa 1 %) Alkoxylatmischungen enthalten, sind bekannt. Bei Anwendung solcher Zusammensetzungen wirken die Alkoxylatmischungen als Emulsionsstabilisatoren statt als öllöslichmachende Mittel. Im Gegensatz dazu sind die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen dadurch charakterisiert, daß sie von quaternären Verbindungen frei sind.

P a t e n t a n s p r ü c h e :

① Von oberflächenaktiven quaternären Ammoniumverbindungen freie Zusammensetzung, insbesondere zum Löslichmachen von Ölen und öligem Schmutz, enthaltend ein Gemisch aus:

- 1) einer langkettigen, wasserlöslichen nichtionischen oberflächenaktiven Komponente wie alkoxylierte primäre C_8 - C_{15} -Alkohole, alkoxylierte sekundäre C_{10} - C_{15} -Alkohole oder alkoxylierte Alkylphenole, worin die Alkylgruppe 7 bis 9 Kohlenstoffatome enthält, sowie deren Gemische, wobei die oberflächenaktive Komponente durch ein Hydrophil/Lipophil-Verhältnis von etwa 11,7 bis 17 gekennzeichnet ist; und
- ii) einer kurzkettigen, wasserlöslichen nichtionischen cooberflächenaktiven Komponente wie alkoxylierte primäre C_8 - C_{11} -Alkohole, alkoxylierte sekundäre C_{10} - C_{15} -Alkohole und alkoxylierte Alkylphenole, worin die Alkylgruppe 7 bis 8 Kohlenstoffatome enthält, und deren Gemische, wobei diese cooberflächenaktive Komponente durch ein Hydrophil/Lipophil-Verhältnis von 7 bis 10,5 gekennzeichnet ist, und das Gemisch durch ein Gesamt-Hydrophil/Lipophil-Verhältnis von 10 bis 12,5 gekennzeichnet ist, enthält.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Hydrophil/Lipophil-Verhältnis des oberflächenaktiven Mittels 12 bis 15 beträgt.

3. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Hydrophil/Lipophil-Verhältnis des cooberflächenaktiven Mittels 9 bis 10,5 beträgt.

./.

4. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Hydrophil/Lipophil-Verhältnis des Gesamtgemisches 10 bis 12 beträgt.

5. Zusammensetzung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie 65 Gew.-% $n\text{-C}_{10}(\text{EO})_3$ und 35 Gew.-% $n\text{-C}_{10}(\text{EO})_9$ enthält.

6. Zusammensetzung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie 50 Gew.-% $n\text{-C}_{10}(\text{EO})_3$ und 50 Gew.-% $n\text{-C}_{10}(\text{EO})_6$ enthält.

7. Zusammensetzung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie 55 Gew.-% $n\text{-C}_{10}(\text{EO})_3$ und 45 Gew.-% eines Nonaäthoxylats eines sekundären C_{10-15} -Alkoholgemisches mit im Durchschnitt 13 Kohlenstoffatomen im Alkoholmolekül enthält.

8. Zusammensetzung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie 35 Gew.-% $n\text{-C}_{10}(\text{EO})_3$ und 65 Gew.-% Pentaäthoxylat eines C_{9-11} -primären "Oxo"-Alkoholgemisches mit einem durchschnittlichen Alkoholmolekulargewicht von 160 enthält.

9. Zusammensetzung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie 50 Gew.-% $n\text{-C}_{10}(\text{EO})_3$ und 50 Gew.-% eines Hexaäthoxylats eines C_{9-11} -primären "Oxo"-Alkoholgemisches mit einem Durchschnitts-Alkoholmolekulargewicht von 160 enthält.

10. Zusammensetzung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie 60 Gew.-% $n\text{-C}_{10}(\text{EO})_4$ und 40 Gew.-% eines Heptaäthoxylats eines sekundären C_{10-15} -Alkoholgemisches mit im Durchschnitt 13 Kohlenstoffatomen im Alkoholmolekül enthält.

11. Zusammensetzung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie 80 Gew.-% abgestreiftes $n\text{-C}_{10}(\text{EO})_3$ und

509817/1215

20 Gew.-% eines Nonaäthoxylats eines sekundären C_{10-15} -Alkoholgemisches mit im Durchschnitt 13 Kohlenstoffatomen im Alkoholmolekül enthält.

12. Zusammensetzung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie 80 Gew.-% eines abgestreiften Triäthoxylats eines C_{9-11} -primären "Oxo"-Alkoholgemisches mit einem durchschnittlichen Alkoholmolekulargewicht von 160 und 20 Gew.-% eines Nonaäthoxylats eines sekundären C_{10-15} -Alkoholgemisches mit im Durchschnitt 13 Kohlenstoffatomen im Alkoholmolekül enthält.

13. Zusammensetzung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie 65 Gew.-% abgestreiftes $n-C_{10}(EO)_2$ und 35 Gew.-% eines Nonaäthoxylats eines sekundären C_{10-15} -Alkoholgemisches mit im Durchschnitt 13 Kohlenstoffatomen im Alkoholmolekül enthält.

14. Zusammensetzung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie 55 Gew.-% eines Pentaäthoxylats eines sekundären C_{10-15} -Alkoholgemisches mit im Durchschnitt 13 Kohlenstoffatomen im Alkoholmolekül und 45 Gew.-% eines Nonaäthoxylats eines sekundären C_{10-15} -Alkoholgemisches mit im Durchschnitt 13 Kohlenstoffatomen im Alkoholmolekül enthält.

15. Zusammensetzung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie 30 Gew.-% eines Triäthoxylats eines sekundären C_{10-15} -Alkoholgemisches mit im Durchschnitt 13 Kohlenstoffatomen im Alkoholmolekül und 70 Gew.-% eines Nonaäthoxylats eines sekundären C_{10-15} -Alkoholgemisches mit im Durchschnitt 13 Kohlenstoffatomen im Alkoholmolekül enthält.

16. Zusammensetzung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie 25 Gew.-% eines Pentaäthoxylats eines sekundären C_{10-15} -Alkoholgemisches mit im Durchschnitt 13 Kohlenstoffatomen im Alkoholmolekül und 75 Gew.-% eines Heptaäthoxylats eines sekundären C_{10-15} -Alkoholgemisches

509817/1215

mit im Durchschnitt 13 Kohlenstoffatomen im Alkoholmolekül enthält.

17. Zusammensetzung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie 30 Gew.-% eines Triäthoxylats eines sekundären C_{10-13} -Alkoholgemisches mit im Durchschnitt 12 Kohlenstoffatomen im Alkoholmolekül und 70 Gew.-% eines Nonaäthoxylats eines sekundären C_{10-15} -Alkoholgemisches mit im Durchschnitt 13 Kohlenstoffatomen im Alkoholmolekül enthält.

18. Zusammensetzung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie 55 Gew.-% eines Pentaäthoxylats eines sekundären C_{10-13} -Alkoholgemisches mit im Durchschnitt 12 Kohlenstoffatomen im Alkoholmolekül und 45 Gew.-% eines Nonaäthoxylats eines sekundären C_{10-15} -Alkoholgemisches mit im Durchschnitt 13 Kohlenstoffatomen im Alkoholmolekül enthält.

19. Zusammensetzung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie 80 Gew.-% eines abgestreiften Triäthoxylats eines primären C_{9-11} -"-Oxo"-Alkoholgemisches mit einem durchschnittlichen Alkoholmolekulargewicht von 160 und 20 Gew.-% eines Hexaäthoxylats eines primären C_{9-11} -"-Oxo"-Alkoholgemisches mit einem durchschnittlichen Alkoholmolekulargewicht von 160 enthält.

20. Zusammensetzung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie 55 Gew.-% eines Pentaäthoxylats eines sekundären C_{10-13} -Alkoholgemisches mit im Durchschnitt 12 Kohlenstoffatomen im Alkoholmolekül und 45 Gew.-% eines Nonaäthoxylats eines sekundären C_{10-13} -Alkoholgemisches mit im Durchschnitt 12 Kohlenstoffatomen im Alkoholmolekül enthält.

21. Zusammensetzung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie 30 Gew.-% eines Heptaäthoxylats eines primären C_{14-15} -Alkoholgemisches und 70 Gew.-% eines Penta-

509817/1215

äthoxylats eines sekundären C_{10-15} -Alkoholgemisches mit im Durchschnitt 13 Kohlenstoffatomen im Alkoholmolekül enthält.

22. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie

- a) etwa 8 Gew.-% bis etwa 45 Gew.-% eines Gemisches der oberflächenaktiven Komponente und der cooberflächenaktiven Komponente; und
 - b) etwa 55 Gew.-% bis etwa 95 Gew.-% eines wasserdispergierbaren Trägers
- enthält.

23. Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung, enthaltend:

- a) etwa 15 Gew.-% bis etwa 40 Gew.-% eines öllöslichmachenden Gemisches, das:

- i) eine langkettige, wasserlösliche nichtionische oberflächenaktive Komponente wie alkoxylierte primäre C_{8-15} -Alkohole, alkoxylierte sekundäre C_{10-15} -Alkohole oder alkoxylierte Alkylphenole, worin die Alkylgruppe 7 bis 9 Kohlenstoffatome enthält, und deren Gemische,

- wobei die oberflächenaktive Komponente durch ein Hydrophil/Lipophil-Verhältnis von etwa 11,7 bis 17 gekennzeichnet ist; und

- ii) eine kurzkettige, wasserlösliche nichtionische cooberflächenaktive Komponente wie alkoxylierte primäre C_{8-11} -Alkohole, alkoxylierte sekundäre C_{10-15} -Alkohole oder alkoxylierte Alkylphenole, worin die Alkylgruppe 7 bis 8 Kohlenstoffatome enthält, und deren Gemische,

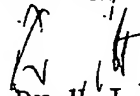
- wobei die cooberflächenaktive Komponente durch ein Hydrophil/Lipophil-Verhältnis von 7 bis 10,5 gekennzeichnet ist und das Gemisch durch ein Gesamt-Hydrophil/Lipophil-Verhältnis

509817/1215

von 10 bis 12,5 charakterisiert ist, enthält;

- b) etwa 1 Gew.-% bis etwa 20 Gew.-% einer Detergens-
verbindung; und
- c) etwa 0 Gew.-% bis etwa 70 Gew.-% eines Detergens-
gerüststoffes.

Für: The Procter & Gamble Company
Cincinnati, Ohio, V.St.A.

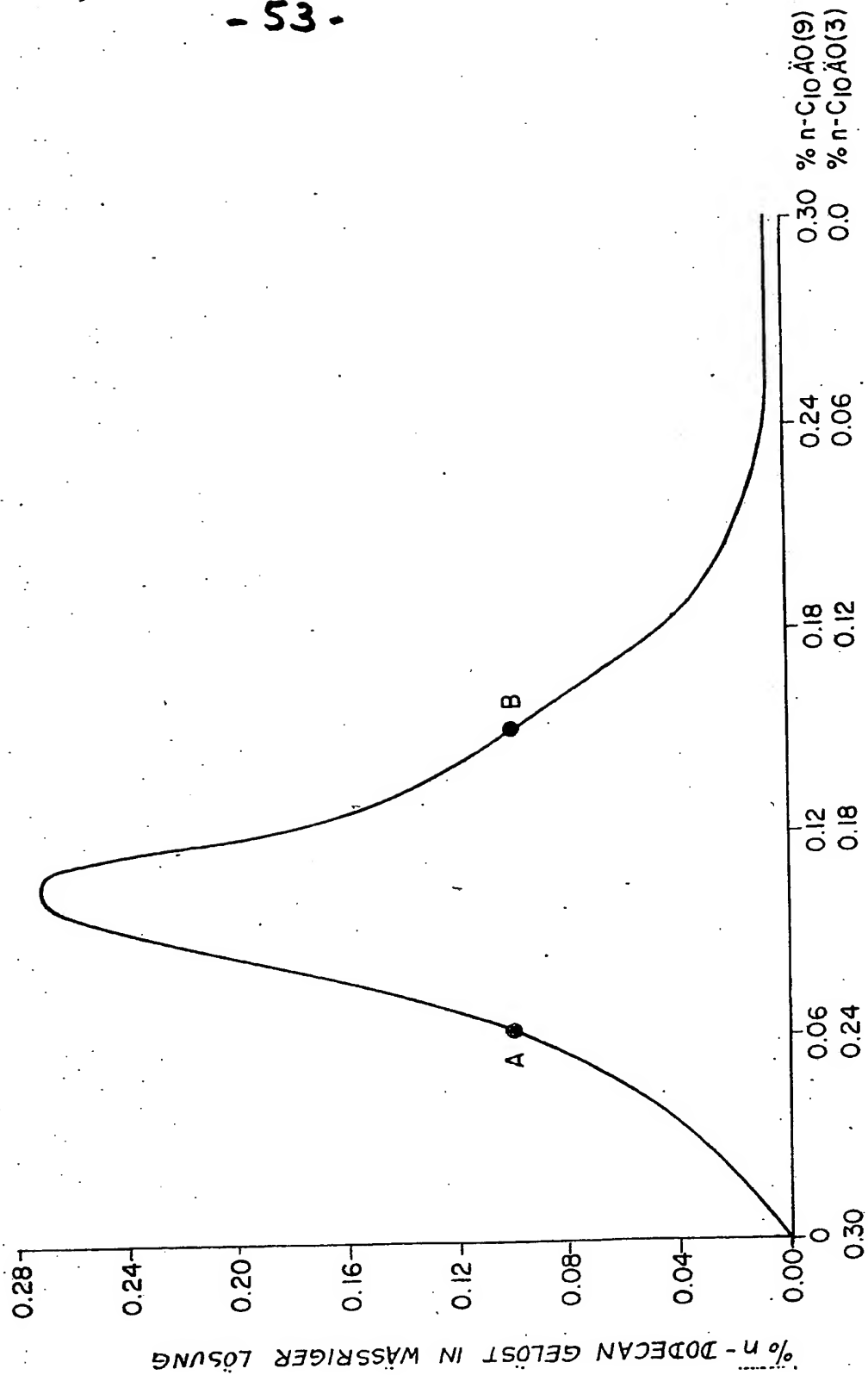

Dr. H. J. Wolff
Rechtsanwalt



52
Leerseite

THIS PAGE BLANK (USPTO)

LÖSLICHKEIT VON n-DODECAN IN WÄSSRIGEN LÖSUNGEN ALS EINE FUNKTION DES VERHÄLTNISSSES VON OBERFLÄCHENAKTIVEM MITTEL UND CO-OBERFLÄCHENAKTIVEM MITTEL



509817/1215

C11D 1-825 AT:11.10.1974 OT:24.04.1975